

THÈSE

Présentée à

L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour obtenir le titre de

DOCTEUR INGÉNIEUR

par

Jean-Louis GUSTIN

Ingénieur ENSIC

ÉTUDE THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE DES GRANDEURS D'EXCES g^E ET h^E DE MÉLANGES DE LIQUIDES ORGANIQUES

Soutenue le 11 avril 1974 devant la commission d'examen

MM. les Professeurs :

P. LE GOFF

Président

D. BALESDENT

Examineurs

A. PENELOUX

H. RENON

Invité

THÈSE

Présentée à

L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour obtenir le titre de

DOCTEUR INGÉNIEUR

par

Jean-Louis GUSTIN

Ingénieur ENSIC

ÉTUDE THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE DES GRANDEURS D'EXCES g^E ET h^E DE MÉLANGES DE LIQUIDES ORGANIQUES

Soutenue le 11 avril 1974 devant la commission d'examen

MM. les Professeurs :

P. LE GOFF	Président
D. BALESDENT	Examineurs
A. PENELOUX	
H. RENON	Invité



REMERCIEMENTS

Mes remerciements vont à Monsieur H.RENON,
Ingénieur en Chef des Mines, Professeur à l'Ecole
Nationale Supérieure de Techniques Avancées, pour
l'attention qu'il a portée à la direction de cette thèse.
Ses critiques et ses encouragements ont été très ap-
préciés tout au long de ce travail ;

à Monsieur le Professeur D.BALESIDENT,
Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries
Chimiques, pour avoir accepté d'assurer, auprès de
l'Université, le rôle de directeur de thèse ;

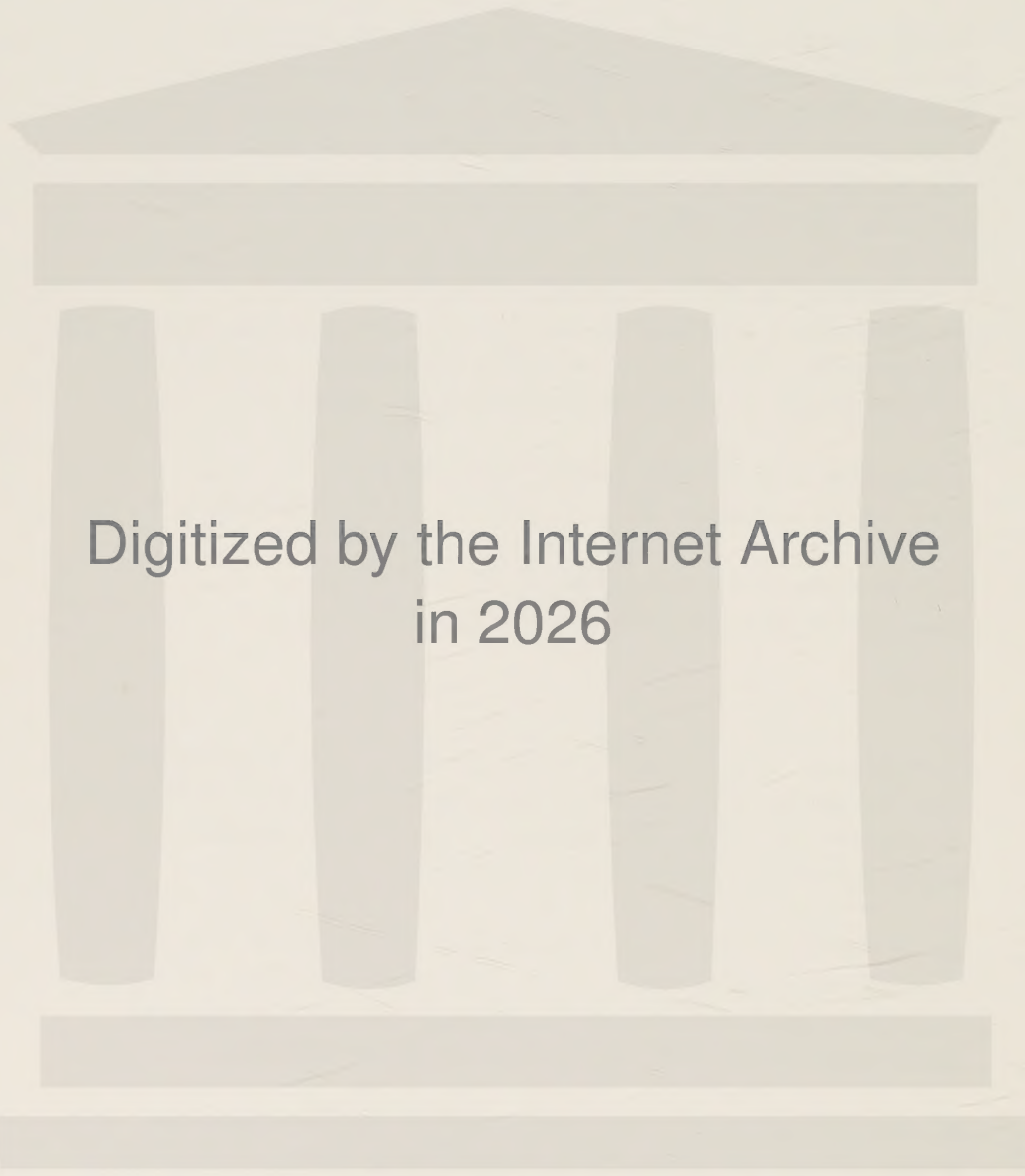
à Monsieur le Professeur P.le GOFF,
pour avoir accepté de présider mon jury de thèse ;

à Monsieur le Professeur A.PENELOUX,
pour avoir accepté de participer à ce jury.

Ce travail, commencé à l'Ecole Nationale Supérieure
des Mines de Paris, s'est poursuivi à l'Institut Français
du Pétrole pour se terminer à l'Ecole Nationale
Supérieure de Techniques Avancées.

Je remercie tous mes camarades thésards et les cher-
cheurs rencontrés dans ces différents centres de re-
cherche. Les échanges d'idées qu'ils ont permis ont
largement favorisé l'avancement de ce travail.

Je remercie, enfin, les groupes de recherches qui
m'ont accueilli pour l'aide matérielle qu'ils m'ont ac-
cordée.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551912_0042

SOMMAIRE

0. INTRODUCTION

Liste des notations de la 1^{ère} partie
et de la 2^{ème} partie

1. ETUDE EXPERIMENTALE DES MELANGES
CONTENANT le BENZENE, le n-HEPTANE,
la N METHYL PYRROLIDONE et la MONO -
ETHANOLAMINE

1.1. Systèmes étudiés

1.2. Appareillage

1.2.1. Equilibres liquide-liquide

1.2.2. Calorimètre de mélange

1.2.3. Mesure des tensions de vapeur

1.3. Produits utilisés

1.4. Résultats expérimentaux

1.4.1. Equilibres liquide-liquide

1.4.2. Chaleurs de mélange

1.4.3. Tensions de vapeur

1.4.4. Critique des résultats expérimentaux

1.5. Conclusion de l'étude expérimentale

2. MODELE DE REPRESENTATION DES PROPRIETES
D'EXCES g^E ET h^E DES MELANGES LIQUIDES

2.1. Introduction

2.2. Modèle

2.2.1. Hypothèse de base du modèle

2.2.2. Somme d'états canonique

2.2.3. Fonctions thermodynamiques d'excès

2.2.4. Nature des paramètres

2.3. Ajustement des paramètres

2.3.1. Paramètres des corps purs A_i et C_i

2.3.2. Corrélation pour les paramètres
des corps purs

2.4. Conclusion

3. CONCLUSION GENERALE

ANNEXE I CALCUL DES PROPRIETES DES
 MELANGES BINAIRES

ANNEXE II MODELES DERIVES DU MODELE
 THEORIQUE

ANNEXE III DESCRIPTION, REPRESENTATION ET
 BIBLIOGRAPHIE DES DONNEES

ANNEXE IV PROGRAMME D'AJUSTEMENT DES
 DONNEES EXPERIMENTALES SUR
 LES MELANGES BINAIRES

ANNEXE V PROPRIETES PHYSICOCIMIQUES DES
 CORPS PURS NECESSAIRES AU CALCUL

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

Ce mémoire est constitué d'une étude théorique et d'une étude expérimentale dont on pourrait penser qu'elles sont étrangères l'une à l'autre.

Il donne au contraire l'occasion de constater l'interaction qui existe entre les modèles et les données expérimentales.

L'apparition de mesures précises conduit à rechercher des modèles thermodynamiques capables de fournir une meilleure représentation de ces mesures

Inversement l'existence de modèles enlève tout intérêt à des déterminations pléthoriques peu précises et limitées à des conditions de température ou de pression trop uniformes.

Le modèle permet de sélectionner parmi les déterminations expérimentales à effectuer celles qui seront obtenues le plus facilement et celles qui apporteront le maximum d'information sur les fonctions d'excès avec le minimum d'effort de la part de l'expérimentateur.

La recherche de modèles dont les paramètres peu nombreux peuvent être déterminés à l'aide d'une information expérimentale réduite permet d'alléger encore le travail expérimental mais pose, comme on le verra le problème de la qualité des mesures.

LISTE DES NOTATIONS

1ère partie

C_i	: paramètre de l'équation (1)
h^E	: enthalpie molaire d'excès
n_D^{25}	: indice de réfraction à 25° C
P	: pression (mm Hg)
t	: température en (° C)
x_i	: fraction molaire du constituant i
x_{ij}	: fraction molaire du constituant i dans la phase j
α	: écart entre les mesures de h^E de deux auteurs
σ	: déviation quadratique moyenne d'une série de données par rapport à l'équation (1)

LISTE DES NOTATIONS

2ème partie

A_i	: paramètre de correction de la surface du corps i
B	: 2ème coefficient du viriel
c	: nombre des constituants du mélange
C	: paramètre énergétique caractéristique du corps pur
E^C	: énergie cohésive d'un liquide pur
E^L	: énergie d'un liquide
E^O	: énergie d'un gaz idéal
G^E	: enthalpie libre d'excès d'un système
g^E	: enthalpie libre molaire d'excès
G_{ji}	: facteur de pondération énergétique
H^E	: enthalpie d'excès
h^E	: enthalpie molaire d'excès
$h(N_1 \dots N_c)$	: facteur de normalisation de Guggenheim
k	: constante de Boltzman
k_{ij}	: facteur de pondération permettant le calcul de ϵ_{ij} à partir de ϵ_{ii} et ϵ_{jj}
k_{ij}^o	: coefficient du terme constant de k_{ij} , paramètre du modèle
k_{ij}^T	: coefficient du terme en T de k_{ij} , paramètre du modèle
ℓ_{ij}	: contrainte relative aux contacts ij

N	: nombre de molécules d'un système
N_i	: nombre de molécules d'espèce i
N_o	: nombre d' Avogadro
n_{ij}	: nombre de molécules i voisines de la molécule j centrale
n_{ij}^*	: valeur de n_{ij} dans un mélange aléatoire
$\bar{n}_{ij}$	: valeur de n_{ij} dans un mélange ordonné, valeur moyenne de n_{ij}
P_i^s	: tension de vapeur du corps i
P	: pression totale
R	: constante des gaz parfaits
S_i	: surface de la molécule i utilisée dans le modèle
T	: température en $^{\circ} K$
U	: énergie potentielle
v^L	: volume molaire liquide
x_i	: fraction molaire du constituant i
Y_{ij}	: exponentielle du multiplicateur de Lagrange λ_{ij}
z	: nombre de voisins d'une molécule dans le réseau des liquides purs
Z	: fonction de partition du mélange
α_{ij}	: rapport des surfaces S_j/S_i
$\Delta H_L^V(T)$	: enthalpie de vaporisation d'un liquide pur à la température T
ϵ_{ij}	: énergie d'interaction de paire $i-j$

$$\epsilon_{ij}^{\circ} : \epsilon - T \cdot \frac{\partial \epsilon}{\partial T}$$

γ_k : coefficient d'activité du constituant k

γ_k^{∞} : coefficient d'activité à dilution infinie du constituant k

λ_{ij} : multiplicateur de Lagrange associé à la contrainte ℓ_{ij}

1^{ère} PARTIE

ETUDE EXPERIMENTALE DES MELANGES CONTENANT
LE BENZENE, LE n -HEPTANE, LA N -METHYL PYRRO-
LIDONE ET LA MONOETHANOLAMINE.

Mesure des équilibres liquide-liquide , liquide-vapeur et
des chaleurs de mélange.

1.1. SYSTEMES ETUDIES

EXTRACTION DES HYDROCARBURES AROMATIQUES PAR SOLVANTS:
CONTRIBUTION A L'ETUDE DU MELANGE N METHYL PYRROLIDONE-
ETHANOLAMINE.

L'extraction des aromatiques d'une coupe pétrolière dont les constituants ont des points d'ébullition voisins, peut se faire industriellement par extraction liquide-liquide ou distillation extractive à l'aide d'un solvant ou d'un mélange de solvants à haut point d'ébullition.

Le comportement différent des parafines et des aromatiques en présence d'un solvant permet de séparer ces deux familles de corps, au moyen d'un nombre réduit d'étages dans une installation de séparation.

L'effet obtenu à l'aide d'un mélange de 2 solvants peut être étudié en considérant les mélanges contenant les solvants, une parafine et un aromatique. On a choisi le Benzène pour représenter les aromatiques et le nHeptane pour représenter les parafines. La facilité avec laquelle l'aromatique (1) peut être séparé de la parafine (2) au moyen d'un solvant, est caractérisée par la sélectivité du solvant.

$$S_{2/1} = \frac{\gamma_2^e}{\gamma_1^e}$$

où γ_1^e et γ_2^e sont les coefficients d'activité de l'aromatique et de la parafine dans l'extract ou la phase solvant.

Le nombre d'étages nécessaires pour une distillation extractive dépend de la volatilité relative des deux hydrocarbures

$$\alpha = \frac{\frac{y_2}{x_2}}{\frac{y_1}{x_1}} = \frac{f_2^o}{f_1^o} \cdot \frac{\varphi_1}{\varphi_2} \cdot S$$

où y et x désignent les fractions molaires en phase vapeur et en phase liquide, φ_i les coefficients de fugacité en phase vapeur, f_i^o les fugacités des corps purs.

La grandeur analogue pour l'extraction liquide-liquide est le coefficient de partage

$$\beta = \frac{\left(\frac{x_2}{x_1}\right)^r}{\left(\frac{x_2}{x_1}\right)^e} = \frac{\gamma_1^r}{\gamma_2^r} \cdot S_{2/1}$$

ou r désigne le raffinat et e l'extrait.

Les solvants peuvent également être distingués en fonction de la quantité d'hydrocarbures qu'ils peuvent dissoudre à une température fixée. Le pouvoir solvant peut être caractérisé par la solubilité d'une parafine peu soluble.

$$x_2^e$$

Lorsque cette solubilité est faible, elle est approximativement égale à l'inverse du coefficient d'activité γ_2^e qui peut prendre des valeurs élevées. On constate de ce fait que des solvants ayant une forte sélectivité présentent un pouvoir solvant faible.

L'utilisation d'un mélange de solvants pour l'extraction des aromatiques permet de fabriquer un solvant équivalent ayant une sélectivité et un pouvoir solvant optimum. Le mélange d'un solvant présentant un fort pouvoir solvant comme la N méthyl pyrrolidone et d'un solvant très sélectif comme la monoéthanolamine permet à cet égard la plus grande latitude.

Le calcul des équilibres de phases mis en oeuvre dans une installation de séparation nécessite la connaissance de la variation de l'enthalpie libre d'excès du mélange des quatre constituants en fonction de la température et de la composition, dans les conditions de la séparation.

Cette information peut être fournie au moyen d'un modèle thermodynamique (1) dont les paramètres ont été déterminés pour représenter au mieux les données expérimentales recueillies sur les seuls mélanges binaires : équilibres de phases, coefficients d'activité à dilution infinie, chaleurs de mélange. L'utilisation d'un modèle rend aisée la substitution d'un type d'information à un autre. Le choix des mesures à effectuer tient compte des difficultés expérimentales liées aux mélanges étudiés.

Une technique simple et rapide a été mise au point pour la détermination des chaleurs de mélange qui a permis l'obtention d'un grand nombre de mesures. Les équilibres liquide-vapeur des mélanges binaires ont été mesurés par la méthode statique au voisinage de 25° C. Les équilibres liquide-liquide ont été déterminés par la méthode du point de trouble.

La liste des mesures obtenues est donnée dans le Tableau I.

Les relations entre les mélanges étudiés sont schématisées dans la Figure 1.

Constituant I	Constituant II	TEMPERATURES ° C		
		Equilibres liquide-liquide	Chaleurs de mélange	Equilibres liquide-vapeur
Benzène	N Méthyl Pyrrolidone (N M P)		25 - 40	20 à 25
Benzène	Mono Ethanolamine	25 à 50	25 - 40	20 à 26
nHeptane	N Méthyl Pyrrolidone	25 à 50	25 - 40	20 à 25
nHeptane	Mono Ethanolamine	25 à 50	25 - 40	20 à 25
N Méthyl Pyrrolidone	Mono Ethanolamine		25 - 40	20 à 25
Cyclohexane	N Méthyl Pyrrolidone		25	
Benzène	Tétrachlorure de carbone (CCl ₄)		25	

TABEAU I Systèmes étudiés

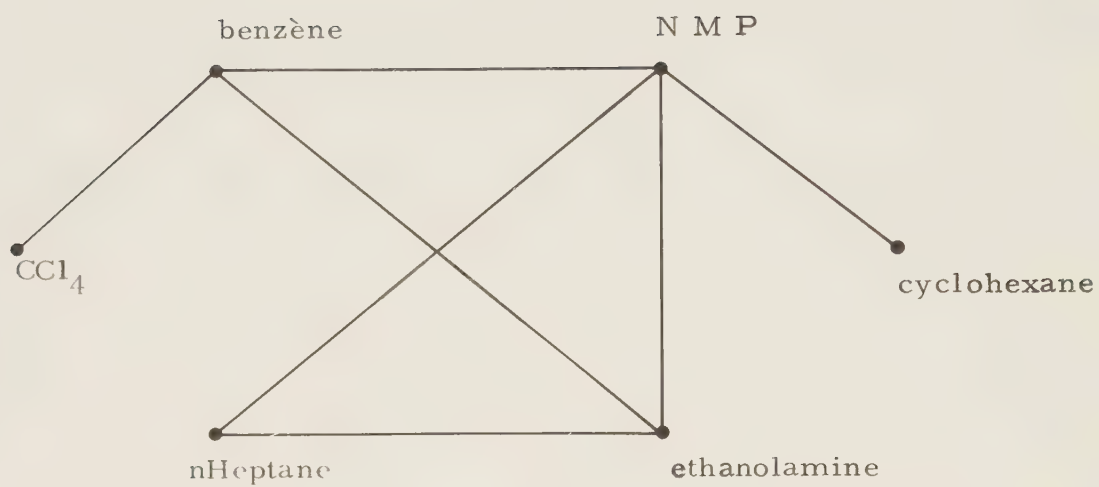


Figure 1. Relation entre les mélanges étudiés

1.2. APPAREILLAGES

1.2.1. EQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE DES MELANGES BINAIRES

1.2.1.1 Principe

La mesure consiste à provoquer la démixtion du mélange par un léger abaissement de la température lorsque la fraction molaire d'un des constituants est voisine de la limite de solubilité.

1.2.1.2 Mode opératoire

Un ballon hermétiquement clos, muni d'un agitateur magnétique recouvert de téflon, contenant exactement 50 cm^3 d'un des constituants est plongé dans un bain thermostatique réglé au $1/50^{\text{ème}}$ de degré.

Le 2ème constituant est introduit dans le ballon à l'aide d'une aiguille de seringue reliée à une burette à piston Tacussel Electroburap, munie d'une seringue de 10 cm^3 .

L'équilibre liquide-liquide est atteint lorsque une goutte du 2ème constituant ne disparaît pas dans le mélange agité pendant plusieurs minutes.

Un abaissement de la température de quelques centièmes de degrés fait apparaître le trouble et permet de vérifier que le premier constituant était saturé. Le volume versé et la température initiale sont relevés.

Le mélange est alors porté à une température supérieure et une autre mesure est effectuée.

Le volume versé avec la burette à piston est connu avec une précision de $1/100^{\text{ème}}$ de cm^3 .

Cette méthode est particulièrement adaptée à la mesure de solubilités faibles.

1.2.2. CALORIMETRIE DE MELANGE

1.2.2.1 Principe

On mesure le flux de chaleur échangé avec le milieu extérieur lors du mélange de deux débits continus de liquides purs dans des conditions isothermes. Ce flux est comparé à celui produit au moyen d'une résistance électrique chauffant par effet Joule un débit du mélange des deux constituants.

1.2.2.2 Réalisation

Une technique rapide de mesure des enthalpies d'excès de mélanges de liquides a été mise au point, utilisant le microcalorimètre à débit LKB 10700.

La chaleur dégagée ou absorbée lors du mélange de deux débits continus de liquide est mesurée dans la cellule de mélange. Celle-ci consiste en un tube en T où les deux débits de liquide sont mis en présence et en un long tube étroit dans lequel le mélange échange de la chaleur avec le thermostat par l'intermédiaire d'un détecteur de flux de chaleur.

Les débits de liquide doivent être assez faibles pour permettre le retour à la température initiale du mélange, avant qu'il sorte de la cellule.

Les liquides entrant dans l'appareil sont portés à la température du bain par le passage dans un échangeur de chaleur.

Le dégagement de chaleur résultant du frottement visqueux des liquides dans les tubes de la cellule de mélange est reproduit par le passage du mélange dans une cellule de référence identique à la cellule de mélange. L'effet électrique correspondant est retranché de l'effet produit par le mélange des liquides.

Le détecteur de flux de chaleur est un assemblage de thermocouples reliant la cellule à une masse métallique importante maintenue à la température du thermostat. La puissance électrique produite varie linéairement en fonction du flux de chaleur qui traverse le détecteur.

Le signal électrique est amplifié par un amplificateur Keithley 150 B et enregistré. La mesure est obtenue par la comparaison de la déviation par rapport à la ligne de base de l'enregistreur lorsque deux débits liquides sont mélangés et de la déviation produite lorsqu'une intensité connue est appliquée à une résistance de calibration dans l'une ou l'autre des cellules, en présence des deux débits de liquide.

La cellule de calibration est choisie pour réduire la déviation de l'enregistreur par rapport à sa ligne de base. L'intensité du courant de calibration est ajustée pour produire un effet thermique du même ordre de grandeur que celui produit par le mélange des liquides.

Des débits stables de liquide compris entre $0,01 \text{ cm}^3/\text{min}$ et $0,4 \text{ cm}^3/\text{min}$ sont obtenus à l'aide de burettes à piston Tacussel "électroburap" munies d'équipement BC/VRE et de seringues de 10 cm^3 . Les débits fixés sont obtenus avec une précision de 0,2 % et vérifiés par pesée. L'utilisation de pompes munies d'un moteur pas à pas ne produit pas de fluctuations de l'enregistreur.

La solubilité de l'air étant plus faible dans les mélanges que dans les liquides purs, il est nécessaire de dégazer ceux-ci pour éviter la formation de bulles dans la cellule de mélange qui provoquent des instabilités sur l'enregistrement. La concentration en air dans les liquides est abaissée en-dessous de

sa solubilité dans le mélange par congélation des produits sous vide. La pression atmosphérique est rétablie avant le pompage, avec de l'Argon dont la solubilité est faible et voisine dans les mélanges et dans les liquides purs.

1.2.2.3 Mode opératoire

Les liquides purs sont dégazés et aspirés dans les burettes à piston.

La sensibilité de l'amplificateur et les débits de liquides purs sont choisis pour assurer une déviation maximale sur l'enregistreur. La ligne de base sur l'enregistreur est obtenue à débit nul ou en présence d'un débit de liquide pur. Les deux constituants sont alors pompés et on attend que le mélange pénètre dans la cellule jumelle, ce qui s'accompagne pour les mélanges visqueux d'une légère variation de la déviation de l'enregistreur par rapport à la ligne de base. La mesure est poursuivie jusqu'à ce que la valeur de la déviation de l'enregistreur puisse être lue sans équivoque. C'est généralement le cas après 20 minutes. Le courant de calibration est alors appliqué ramenant le signal de sortie vers la ligne de base. La mesure est obtenue en comparant les déviations dues à la chaleur de mélange et au courant de calibration.

La mesure n'est pas possible si un dégagement gazeux se produit dans la cellule de mélange. Un dégazage soigné supprime cet inconvénient. Le récipient destiné à recevoir le mélange à la sortie de l'appareil doit être placé en charge sur l'appareil. Cette précaution permet d'éviter le siphonage du liquide et contribue à éviter la formation de bulles dans le circuit.

La mesure de chaleurs de mélange pour des concentrations faibles de l'un des constituants n'est pas possible avec cet appareil, la déviation de l'enregistreur étant instable. Ce phénomène est attribué à un mélangeage intermittent des deux liquides purs dans ces conditions.

Dans le domaine de concentration allant de $x = 0,05$ à $x = 0,95$ les mesures sont obtenues rapidement. Il est possible de déterminer dix points d'un système à une température en deux jours.

1.2.3. EQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR PAR LA METHODE STATIQUE

1.2.3.1 Principe

Cette technique consiste à mesurer la tension de vapeur et la composition d'un mélange préalablement dégazé, porté à une température fixée. On renonce généralement à déterminer la composition de la phase vapeur.

1.2.3.2 Réalisation

Cellule d'équilibre et manomètre différentiel

La cellule d'équilibre est constituée par un récipient cylindrique en verre,

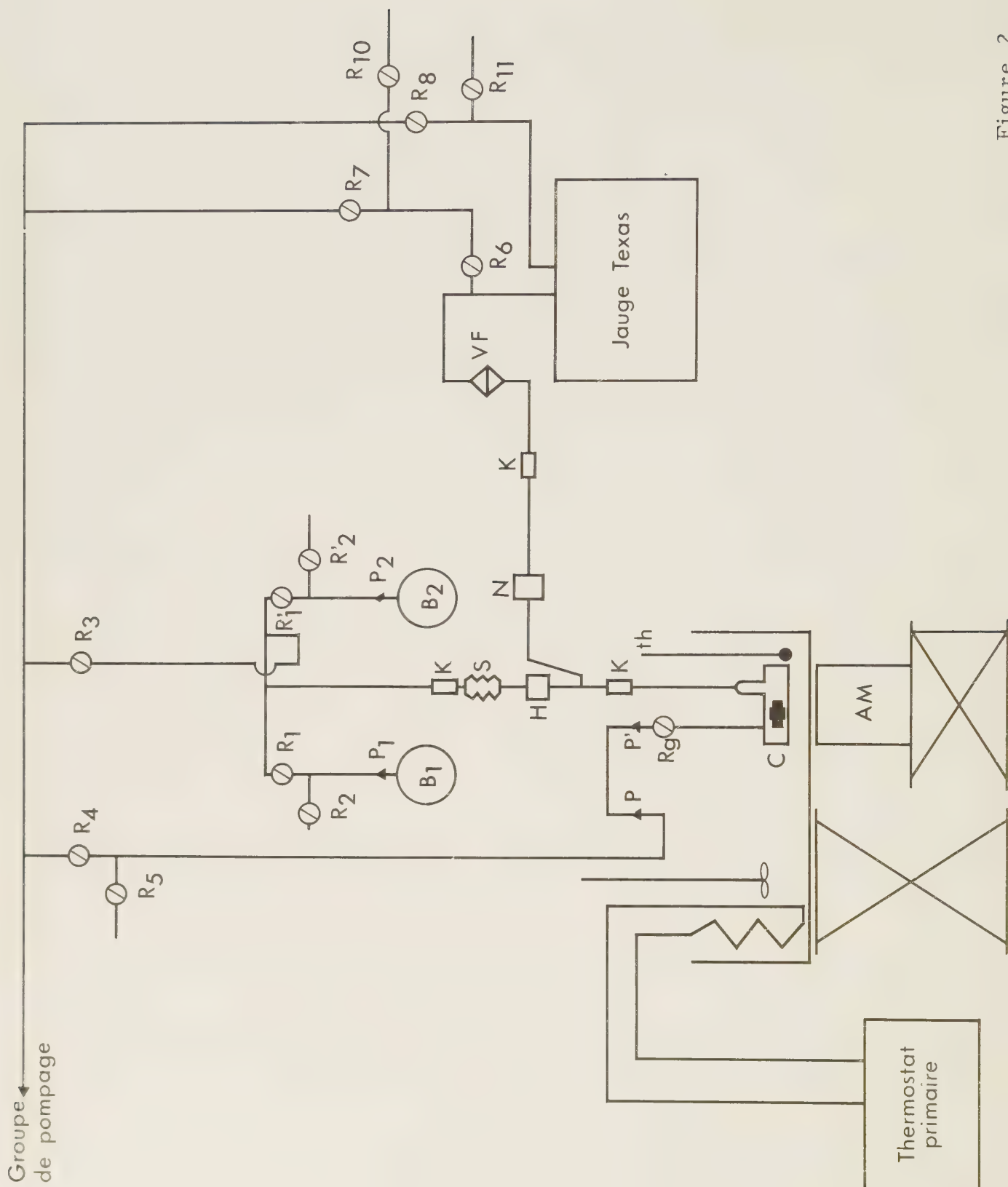


Figure 2

de 60 mm de diamètre et de 20 mm de hauteur, à fond plat (Figure 2). Elle contient un agitateur magnétique recouvert de Téflon qui peut être entraîné par un moteur placé sous le thermostat.

La cellule est fermée par le robinet (R9) à passage direct, permettant le prélèvement du mélange après la mesure, à l'aide d'une seringue. Le robinet (R9) est relié à l'installation de vide par le raccord démontable en verre (PP') et le robinet (R4). L'autre sortie de la cellule est reliée au système de chargement par l'ouverture d'une vanne Hoke 4251 F4Y (H), et au manomètre différentiel par une vanne Nupro SS4H SW (N) qui permet d'isoler le manomètre lors du chargement de la cellule.

Un verre fritté protège le manomètre différentiel de l'entraînement de gouttes de liquide en cas de bris de la cellule dans le bain. L'espace accessible à la vapeur lors de la mesure est de l'ordre de 50 cm^3 . Toutes les parties de l'appareil en contact avec la vapeur sont portées à une température supérieure à celle de la cellule, à l'aide d'un ruban chauffant.

Le manomètre différentiel est une jauge Texas Instrument, type 145-01, dont la résolution est de 1,25 centième de millimètre de mercure. L'élément sensible est un tube de Bourdon capillaire en quartz dont l'intérieur est accessible à la vapeur. L'enceinte contenant le tube de Bourdon est reliée à l'installation de vide de l'appareil statique. Le capteur est maintenu à la température de $44,2^\circ \text{C}$. Les mesures sont faites au voisinage de 25°C pour éviter la condensation de liquide dans le tube capillaire de la jauge.

BAIN THERMOSTATIQUE

La cellule d'équilibre est immergée dans un bain thermostatique à eau dont la température est stabilisée au 1/100ème de $^\circ\text{C}$ à l'aide d'un pré-thermostat au 1/10ème de $^\circ\text{C}$.

Le bain est un récipient en plastique transparent d'un volume de 7 litres qui peut être levé jusqu'à ce que le moteur de l'agitateur magnétique entraîne le barreau aimanté dans la cellule.

La température est mesurée à l'aide d'un thermomètre Brooklyn muni de divisions au 1/20ème de $^\circ\text{C}$.

DISPOSITIF DE CHARGEMENT ET DE DEGAZAGE

Les ballons d'alimentation, de 100 cm^3 , détachables (B_1) et (B_2) sont soumis au vide directement par l'ouverture des robinets (R3), (R1) et (R'l) pour le dégazage, ou par le passage à l'intérieur de la cellule d'équilibre (C); le robinet (R3) étant fermé la vanne Hoke (H) ainsi que les robinets (R9) et (R4) étant ouverts, pour le chargement de la cellule.

Les ballons (B1) et (B2) et la cellule (C) peuvent être plongés dans l'azote liquide.

INSTALLATION DE VIDE

Une pompe primaire à palettes et une pompe secondaire à diffusion de mercure de grosse capacité sont reliées à l'appareil par une conduite de gros diamètre. Les vapeurs condensables sont arrêtées par des pièges à azote liquide de part et d'autre de la pompe secondaire. La pression résiduelle est inférieure à 10^{-4} mm Hg. Une jauge à ionisation permet de contrôler le vide obtenu. L'ensemble de l'appareil statique est maintenu sous vide en permanence.

ETANCHEITE

Les robinets (R1) à (R11) sont des robinets à vide, les vannes (H) et (N) en acier inoxydable sont des vannes à soufflets soudés. Les parties métalliques de l'appareil sont assemblées à l'aide de raccords Swagelok en acier inoxydable munis de bague d'étanchéité en laiton. Le soufflet (S) en acier inoxydable et les vannes (N) et (H) ont été assemblés par des brasures à l'argent. Les parties métalliques sont reliées aux parties en verre par des raccords Kovar.

1. 2. 3. 3 Mode opératoire

1) Chargement

Les corps étudiés sont distillés puis deshydratés sur tamis moléculaires 4Å . Les ballons d'alimentation détachables (B1) et (B2) munis de joints coniques (P1) et (P2) peuvent être adaptés sur les appareils de deshydratation et remplis en présence d'une atmosphère sèche. Les ballons sont ensuite fixés sur l'appareil statique et mis sous vide.

2) Dégazage

Les deux constituants purs sont dégazés successivement.

Les liquides sont refroidis et soumis à un vide poussé en ouvrant les robinets (R1) et (R3). Le dégagement gazeux est particulièrement important au voisinage du point de cristallisation du liquide.

Les gaz dissous sont épuisés par une suite de réchauffements à la température ordinaire et de refroidissements. Le corps cristallisé est ensuite laissé une heure sous vide.

3) Transfert des produits

Le robinet (R3) étant fermé, chaque ballon d'alimentation est relié successivement au groupe de pompage par la vanne (H), la cellule (C), les robinets (R9) et (R4). Les corps sont sublimés ou évaporés du ballon (B) et condensés par l'azote liquide dans la cellule (C). Les corps sont alors isolés dans la

cellule (C) et remis à la température ordinaire.

4) Mesure

La cellule d'équilibre est plongée dans le bain thermostatique et l'agitateur magnétique est mis en route. Le zéro de la jauge de pression est vérifié en présence du vide dynamique de part et d'autre du tube de Bourdon puis en fermant le robinet R6 pour s'assurer que la ligne ne présente pas de fuite.

La phase gazeuse de la cellule (C) est évacuée un court instant pour éliminer les dernières traces de gaz incondensable.

La cellule est alors mise en relation avec le manomètre différentiel. La lecture de pression est faite après 10 minutes pour permettre au mélange de reprendre la température du bain après la détente subie par la phase gazeuse à l'équilibre, lors de l'ouverture de la vanne (N).

La température est relevée sur le thermomètre (th).

Si le mélange dans la cellule présente deux phases liquides, il est possible d'évacuer la phase vapeur entre chaque mesure de pression et de répéter chaque mesure. Les concentrations à l'équilibre sont alors déterminées par la température. On peut ainsi modifier les concentrations à l'équilibre en faisant varier la température.

Si le mélange est homogène, la cellule (C) est refroidie dans l'azote liquide, après les mesures d'équilibre, jusqu'à ce que la pression dans la ligne de mesure revienne à zéro. La vanne (N) est fermée ; le mélange est remis à l'atmosphère, le raccord (PP') est démonté. Le mélange est prélevé à travers le robinet (R9) à l'aide d'une seringue et dosé à l'aide d'un réfractomètre OPL à 4 décimales.

1.3. PRODUITS UTILISES

La provenance et la préparation des produits utilisés sont donnés dans le Tableau II. Les solvants destinés aux mesures d'équilibre liquide-vapeur, ont été conservés sous atmosphère anhydre jusqu'à leur introduction dans l'appareil statique d'équilibre liquide-vapeur.

1.4. RESULTATS EXPERIMENTAUX

1.4.1. Equilibres liquide-liquide

Les solubilités mutuelles des 3 mélanges donnant lieu à des immiscibilités entre 25°C et 50°C sont données dans le Tableau III. Les courbes de solubilité sont données dans les Figures 3, 4, 5. Le nheptane et l'ethanolamine ont des solubilités mutuelles inférieures à 1%. Les courbes de solubilité des mélanges nheptane - ethanolamine et benzène- ethanolamine sont des droites dans ce domaine de température.

SUBSTANCE	PROVENANCE & PREPARATION	INDICE de REFRACTION		
		mesuré	litté- rature	réf
Benzène	RHONE POULENC "pour cryoscopie" distillé et déshydraté sur fil de sodium	$n_D^{25} = 1,4980$	1,4980	(2)
nHeptane	PHILIPS PETROLEUM co, lot ASTM n° 1359 Distillé	$n_D^{20} = 1,3876$	1,3876	(2)
N M P	LURGI GmbH Distillée sous vide et déshy- dratée sur tamis moléculaire 4 Å	$n_D^{25} = 1,4690$	1,4680 1,4690	(3) (4)
Mono- ethanolamine	MERCK , Distillée et déshy- dratée sur tamis moléculaire 4 Å	$n_D^{25} = 1,4522$	1,4521	(3)
Tetrachlorure de carbone	MERCK , pour spectroscopie	$n_D^{25} = 1,4570$	1,4570	(2)
Cyclo Hexane	RHONE POULENC "pur"	$n_D^{25} = 1,4240$	1,4233	(2)

TABLEAU II Provenance et Préparation des produits

$t \text{ } ^\circ \text{C}$	x_{11}	x_{12}
nHeptane (1) - N M P (2)		
25	0.9170	0.1438
30	0.9019	0.1628
35	0.8846	0.1873
40	0.8584	0.2166
45	0.8097	0.2574
50	0.7652	0.3290
Benzène (1) - Ethanolamine (2)		
25	0.9925	0.1277
30	0.9896	0.1355
35	0.9864	0.1435
40	0.9833	0.1517
45	0.9801	0.1607
50	0.9769	0.1702
nHeptane (1) - Ethanolamine (2)		
25	0.99804	0.00108
30	0.99758	0.00150
35	0.99710	0.00195
40	0.99664	0.00250
45	0.99615	0.00282
50	0.99566	0.00330

TABLEAU III Equilibre liquide-liquide⁽¹⁾

(1) x_{ij} = fraction molaire du constituant i dans la phase j

Fig.3 Equilibre liquide - liquide
n-heptane (1) NMP (2)

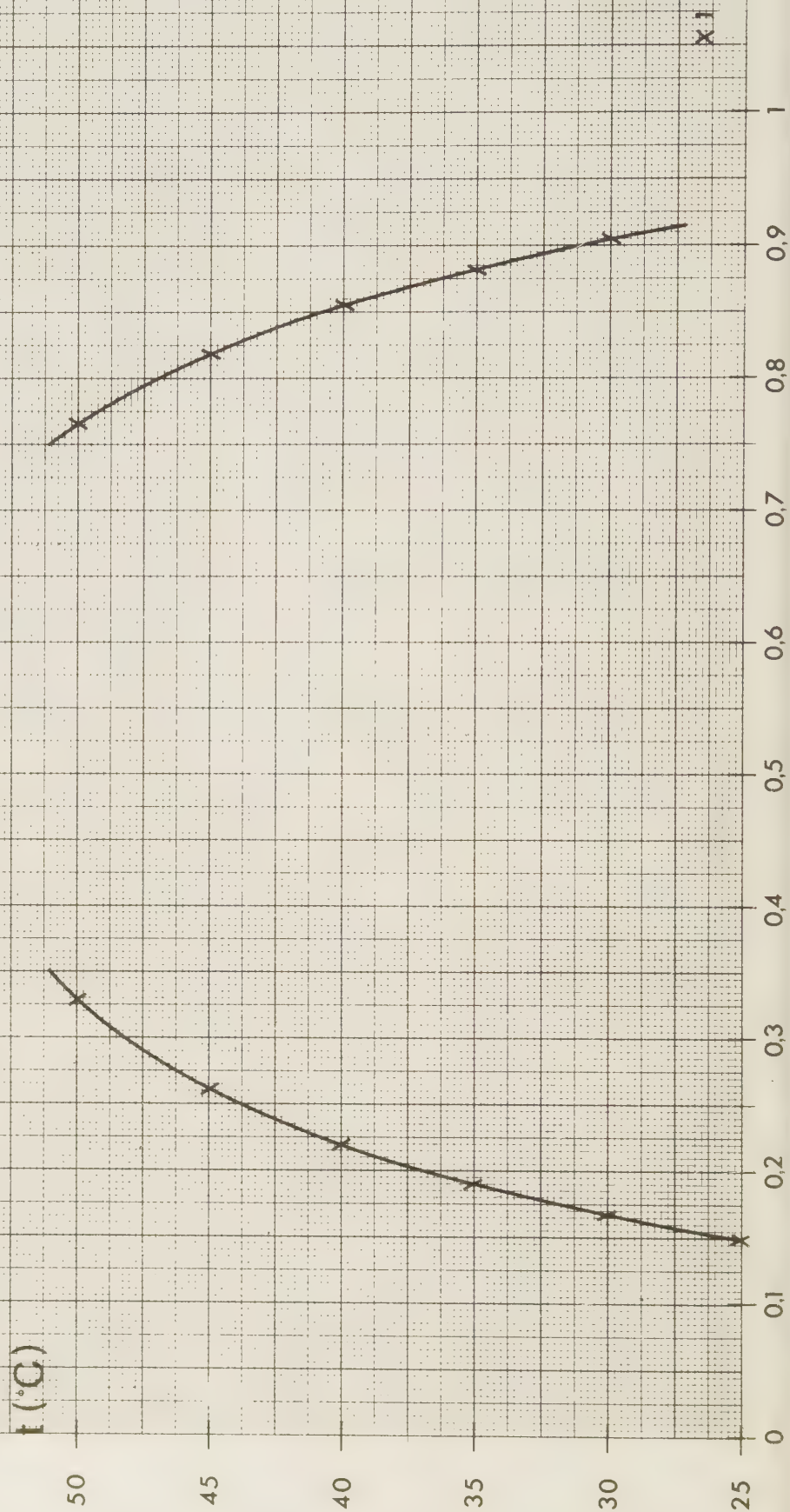


Fig. 4 Equilibre liquide - liquide
benzène (1) éthanolamine (2)

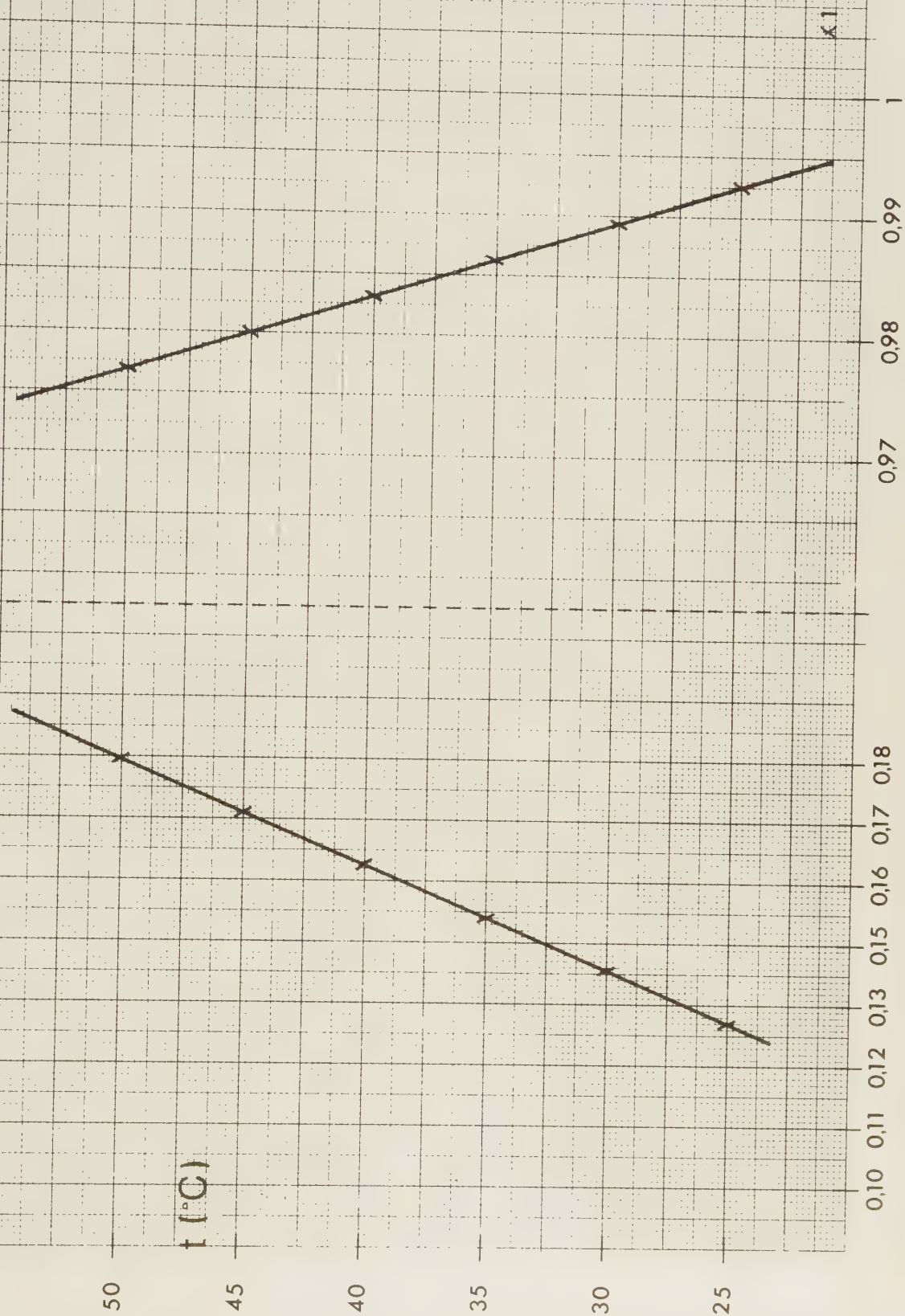
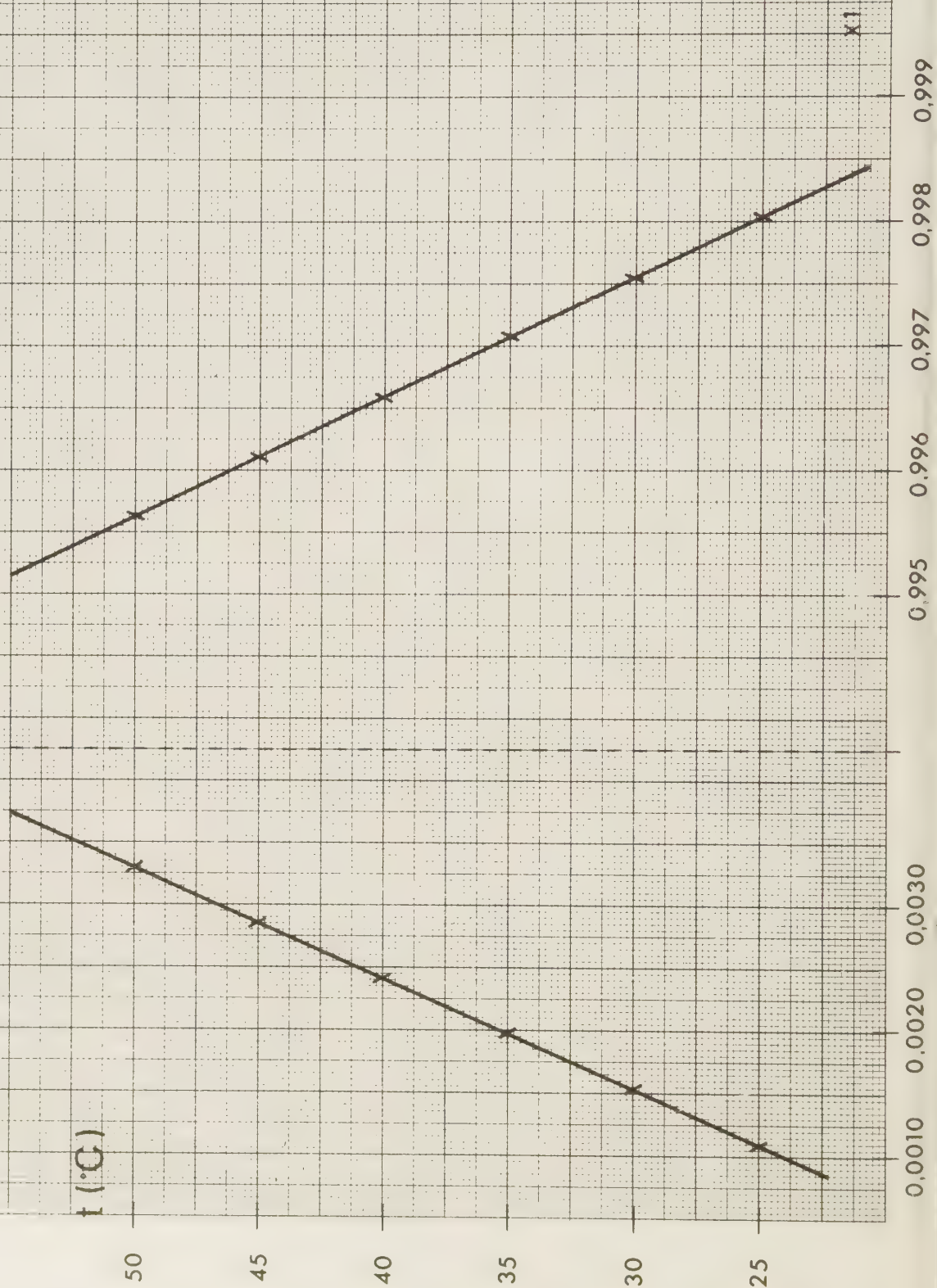


Fig. 5 Equilibre liquide - liquide
n-heptane (1) éthanolamine (2)



1.4.2. CHALEURS DE MELANGE

1.4.2.1 Mélange test

La validité de la technique proposée est établie en comparant les mesures effectuées sur le mélange Benzène-Tetrachlorure de carbone à 25°C avec les mesures de Larkin et Mc Glashan [5] et celles de Murakami et Benson [6].

La dispersion des mesures de chaque auteur peut être appréciée en considérant les écarts α_1 entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées au moyen de l'équation (1).

$$h^E = x_1(1 - x_1) [c_1 + c_2(1 - 2x_1) + c_3(1 - 2x_1)^2 + c_4(1 - 2x_1)^3] \quad (1)$$

Les valeurs des paramètres C_i et les écarts quadratiques moyens σ sont donnés pour chaque auteur dans le tableau IV.

L'écart systématique α_2 entre les différents auteurs est mis en évidence par la Figure 6 où sont portés, pour chaque auteur, les écarts entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées au moyen de l'équation (1) représentant les mesures de Larkin et Mc Glashan.

Les mesures effectuées sur ce mélange sont présentées dans le tableau V avec les écarts α_1 et α_2 pour chaque point.

Les résultats obtenus présentent une dispersion plus grande ($\sigma = 1$ j/mole) que les mesures des deux autres auteurs ($\sigma = 0,3$ j/mole). Cette différence s'explique par l'incertitude sur le relevé des déviations obtenues sur l'enregistreur. Ces déviations de l'ordre de 20 cm ne peuvent être lues avec une précision supérieure à 1 mm ce qui entraîne une erreur de 1% sur la mesure.

Les écarts systématiques observés entre les auteurs sont surtout importants vers $x_1 = 0,25$ et $x_1 = 0,75$, concentrations où l'enthalpie d'excès varie rapidement avec la composition du mélange. Cette constatation conduit à attribuer ces écarts à des imprécisions sur la composition (erreur de pesée, impureté des produits).

1.4.2.2 Mesures sur les nouveaux systèmes

L'enthalpie d'excès des nouveaux systèmes étudiés est donnée dans le tableau VI.

L'enthalpie d'excès du mélange Benzène-NMP est négative, ce qui indique l'existence d'une complexation.

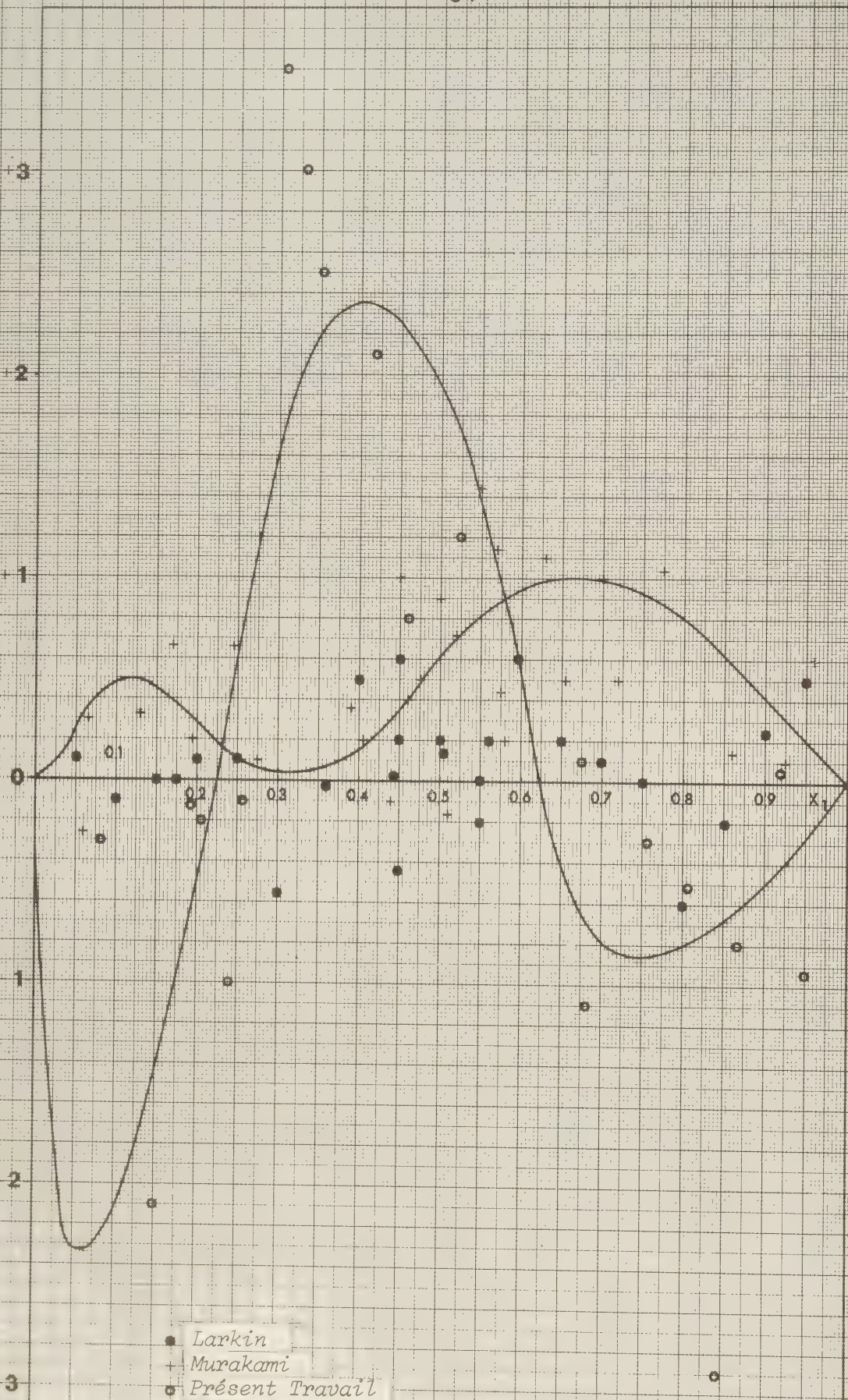


Figure 6. Comparaison des résultats expérimentaux
Benzène (1) Tétrachlorure de carbone (2) à 25°C

Auteurs	Nbre de points	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	σ (j/mole)
LARKIN - Mc GLASHAN	26	462,5	-16,2	25,1	-8,6	0,28
MURAKAMI - BENSON	32	464,2	-19,3	29,3	-3,9	0,30
Présent Travail	22	469,7	6,62	-10,7	-58,0	1,05

TABLEAU IV Ajustement des données Benzène (1) - CCl₄ (2)

x_1	h^E (j/mole)	α_1 (j/mole)	α_2 (j/mole)
0,0828	34,76	1,8	-0,3
0,1225	45,75	-1,9	-3,8
0,1520	57,32	-0,6	-2,1
0,1798	67,93	0,9	0
0,1948	72,07	0,4	-0,1
0,2125	76,67	0,1	-0,2
0,2375	82,19	-1,4	-1,0
0,2585	88,08	-0,8	-0,1
0,3090	101,78	2,0	3,5
0,3306	104,79	1,1	3
0,3552	107,94	0,45	2,5
0,4157	113,96	-0,3	2,1
0,4626	115,48	-1,4	0,8
0,5239	116,73	-0,3	1,2
0,6755	103,34	0,6	0,1
0,6824	101,15	-0,4	-1,1
0,7591	87,13	0,9	-0,3
0,8091	74,12	0,7	-0,5
0,8419	62,06	1,7	-2,9
0,8664	55,94	0,1	-0,8
0,9141	39,16	0,7	0,05
0,9476	23,91	-0,8	-0,96

TABLEAU V Résultats des mesures d'enthalpie d'excès du mélange
Benzène (1) - Tétrachlorure de carbone (2) à 25°C

Benzène (1) - N M P (2)

25 °C		40 °C	
x_1	h^E (j /mole)	x_1	h^E (j /mole)
0.1196	-187.4	0.1196	-186.8
0.2132	-300.7	0.2132	-293.3
0.2891	-369.1	0.2891	-368.0
0.3517	-436.0	0.3517	-424.8
0.4042	-460.8	0.4042	-464.1
0.4486	-483.7	0.4486	-476.8
0.4870	-496.3	0.4870	-493.8
0.5535	-506.4	0.5204	-499.2
0.5913	-498.7	0.5535	-491.3
0.6344	-481.5	0.5913	-484.8
0.6846	-463.8	0.6344	-472.0
0.7430	-414.5	0.6846	-438.9
0.8128	-317.9	0.7430	-392.6
0.8970	-202.3	0.8970	-206.8

TABLEAU VI Enthalpie d'excès (j/mole)

N M P (1) - Ethanolamine (2)

25 °C		40 °C	
x_1	h^E (j /mole)	x_1	h^E (j /mole)
0.0939	258.9	0.0854	236.4
0.1721	386.8	0.1109	295.1
0.2379	488.6	0.1388	366.6
0.2379	485.6	0.1721	428.3
0.2937	588.3	0.1721	428.8
0.3421	633.6	0.2379	555.9
0.3426	618.1	0.2937	637.8
0.4280	740.0	0.3426	719.5
0.4834	781.5	0.4041	805.6
0.5550	833.9	0.4383	841.2
0.6515	842.3	0.5334	918.4
0.7138	838.7	0.5996	933.6
0.7893	771.3	0.6515	921.8
0.8332	670.3	0.7137	865.1
0.8332	674.7	0.7688	798.8
0.8620	601.8	0.8332	695.3
		0.8620	607.9

TABLEAU VI (suite)

25 °C		40 °C	
x_1	h^E (j/mole)	x_1	h^E (j/mole)
Benzène (1) - Ethanolamine (2)			
0.1277	507	0.0855	372.0
0.9925	200	0.1517	595.0
		0.9833	315.0
		0.9854	255.4
nHeptane (1) - N M P (2)			
0.0758	566.0	0.0758	577.5
0.1438	880.0	0.1102	750.4
0.9170	820.0	0.1415	877.1
		0.2166	1126.0
		0.8584	1152.0
nHeptane (1) - Ethanolamine (2)			
0.00108	22.50	0.00250	23.62
0.99804	6.21	0.99664	44.95

TABLEAU VI (suite)

Cyclohexane (1) - N M P (2)

25°C	
x_1	h^E (j/mole)
0.1005	628.9
0.1821	944.9
0.2506	1185.8
0.3085	1261.6
0.3581	1313.8
0.4008	1335.2
0.4384	1350.7
0.4715	1360.3
0.5048	1355.4
0.5433	1352.8
0.5879	1335.4
0.6409	1345.6
0.7038	1300.8
0.7811	1162.5
0.8775	896.9

TABLEAU VI (suite et fin)

Les mélanges nHeptane-NMP, nHeptane-Ethanolamine et Benzène-Ethanolamine présentent des démixtions. Les solubilités mutuelles des constituants ayant été mesurées, la chaleur de mélange pour les concentrations à l'équilibre liquide-liquide à 25°C et 40°C est obtenue par extrapolation de la droite h^E versus x_1 , mesurée dans la zone à deux phases, aux concentrations à l'équilibre.

1.4.2.3 Représentation analytique

L'enthalpie d'excès des mélanges homogènes a été représentée à l'aide de l'équation (1). Les paramètres C_i de l'équation et les déviations quadratiques moyennes σ sont données dans le Tableau VII. L'écart quadratique moyen est, pour tous les systèmes représentés, de l'ordre de 1% de la valeur maximale de l'enthalpie d'excès.

1.4.3. TENSIONS DE VAPEUR

1.4.3.1 Vérification de la technique proposée, Mesure de la tension de vapeur du nHeptane

La technique de mesure a été éprouvée en mesurant la tension de vapeur du nHeptane pur. Les valeurs obtenues pour la tension de vapeur sont comparées aux valeurs calculées en utilisant l'équation d'Antoine proposée dans les tables de l'API relatives à ce corps. (Tableau VIII)

L'écart entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées est le résultat de toutes les erreurs de mesure :

- . erreur sur la température de la cellule,
- . erreur sur la lecture de la pression,
- . mauvais dégazage,
- . impuretés dans les produits.

L'écart reste inférieur à 7 centièmes de millimètres de mercure, ce qui représente une erreur inférieure à 2/1000 sur la tension de vapeur.

1.4.3.2 Tensions de vapeur des solvants purs

Les données de la littérature sur les tensions de vapeur de la NMP et de la monoethanolamine sont rares et non concordantes. En raison des points d'ébullition élevés de ces solvants, les mesures n'ont été faites que pour des températures supérieures à 60°C. Ces mesures ne peuvent être extrapolées de manière sûre vers 25°C.

La mesure des tensions de vapeur des solvants vers 25°C est un test pour la méthode de dégazage et pour la méthode de deshydratation proposées. La présence de traces d'humidité ou de gaz dissous entraînent la mesure de

Système	C_1	C_2	C_3	C_4	$(j/\text{mole})^\sigma$
Benzène - NMP 25°C	-1989.8	410.5	-0.389	- 292.4	5.38
Benzène - NMP 40°C	-1956.3	273.7	-0.389	+64.239	5.46
NMP - Ethanolamine 25°C	3168.5	-1602.2	1441.8	77.866	10
NMP - Ethanolamine 40°C	3556.0	-1366.7	905.8	-114.07	8.1
Cyclohexane - NMP 25°C	5443.0	44.028	3711.8	-1809.9	13.15

TABLEAU VII Valeur des paramètres C_i de l'équation (1)

t température (°C)	Pression (mm Hg) P	
	mesurée	littérature (API)
18,75	33,20	33,19
20,57	36,43	36,50
23,62	42,71	42,66
23,63	42,725	42,68

Equation de tension de vapeur proposée par l' API [7]

$$\text{Ln}P = 6,90240 - \frac{1268,115}{216,900 + t}$$

TABEAU VIII Tension de vapeur du nHeptane

tensions de vapeurs plusieurs fois supérieures à celles des solvants purs et une mauvaise reproductibilité des résultats.

Les déterminations faites sur les solvants ont été rapprochées de données de la littérature [4][8]. Les Tableaux IX et X présentent les résultats de nos mesures et quelques données complémentaires de la littérature ; l'ajustement des paramètres des équations données en bas du tableau, par la méthode des moindres carrés appliquée aux écarts relatifs de pression à température fixée, donne les pressions indiquées en colonne 3 et 4, pour les points utilisés à l'ajustement.

1.4.3.3 Etude des mélanges binaires

Précision sur le dosage de la phase liquide correction de phase vapeur

Le prélèvement de la phase liquide est effectué à la température ordinaire, après la mesure d'équilibre. Cette opération entraîne la vaporisation de l'hydrocarbure dans la cellule d'équilibre. Le volume accessible à cette vapeur est de 30 cm^3 et la pression partielle d'hydrocarbure est sensiblement égale à la tension de vapeur mesurée vers 25°C . La correction d'espace vapeur, tenant compte de la vaporisation de l'hydrocarbure lors de l'équilibre s'applique donc au volume limité par la vanne (N) et le manomètre différentiel, estimé à 20 cm^3 .

Pour une tension de vapeur de 17 mm Hg à 25°C , en supposant le gaz parfait, un volume de 20 cm^3 contient $17,7 \cdot 10^{-6}$ moles. Si le mélange liquide contient 10% molaire de benzène et occupe un volume de 27 cm^3 , il contient 0,025 moles. Dans ces conditions, la correction de phase vapeur portera sur le quatrième chiffre significatif de la composition de la phase liquide. Cette précision n'est pas atteinte par un dosage par mesure de l'indice de réfraction.

L'erreur absolue résultant du dosage par mesure de l'indice de réfraction est estimée à $3,5/1000$ dans le cas des mélanges Benzène - NMP et Benzène - Ethanolamine.

Dans le cas du mélange Benzène - NMP pour lequel la composition de la phase vapeur et le coefficient d'activité du benzène dans la phase liquide sont sensiblement constants :

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{\Delta x}{x} = \frac{0,0035}{x}$$

Pour le point $x = 0,164$, $P = 17,31$, $t = 26,19^\circ\text{C}$, l'incertitude absolue sur P , résultant de l'erreur sur la mesure de x , est de $\Delta P = 0,35 \text{ mm Hg}$

t température (°C)	P pression mesurée (mm Hg)	P pression calculée éq. (2)	P pression calculée éq. (3)	Référence bibliographique
18,10	0,233	0,231	0,227	
19,93	0,267	0,266	0,263	
20,85	0,283	0,284	0,283	
23,20	0,333	0,338	0,340	
25,35	0,392	0,395	0,401	
65	5		5,04	4
78	10		9,84	4
93	20		19,78	4
135	100		101,4	4
202	760		757,8	4

$$\text{Ln}P = 13,86150 - \frac{6395,227}{t + 273,15} \quad (2)$$

$$\text{Ln}P = 375,9539 - \frac{18268,28}{t + 273,15} - 60,3678 \text{ Ln}(t + 273,15) + 0,072767 (t + 273,15) \quad (3)$$

TABLEAU IX Tension de vapeur de la N Methyl Pyrrolidone

t température (°C)	P pression mesurée (mm Hg)	P pression calculée éq. (4)	P pression calculée éq. (5)	Référence bibliographique
19,91	0,375	0,373	0,370	
22,26	0,442	0,447	0,450	
24,40	0,518	0,526	0,536	
51,9	4,5		3,84	8
60,6	6,5	6,10	6,57	8
70,5	10,8	10,89	11,57	8
80,2	18,1	18,62	19,42	8
90,3	31,9		32,16	8
100,2	51,2	51,55	51,20	8
110,3	78,9		80,12	8
120,1	122,6		121,0	8
130,1	186,0		180,8	8
140,0	272,0		264,5	8
149,8	388,6		380,3	8
160,1	550,2		549,7	8
168,7	735,0		741,3	8
170,0	754,0		775,1	8

$$\text{Ln}P = 15,30463 - \frac{6718,516}{273,15 + t} \quad (4)$$

$$\text{Ln}P = 512,9984 - \frac{22431,29}{273,15 + t} - 83,80956 \text{ Ln}(t + 273,15) + 0,109143 (t + 273,15) \quad (5)$$

TABLEAU X Tension de vapeur de la monoethanolamine

Les écarts constatés dans le lissage des données à l'aide d'un modèle résultent de l'erreur sur la mesure de la composition de la phase liquide.

Mesures d'équilibre liquide-vapeur des mélanges binaires

Les résultats des mesures sont donnés dans le Tableau XI. Les mesures relatives aux mélanges nHeptane - NMP, nHeptane - Ethanolamine et Benzène - Ethanolamine ont été effectuées à l'équilibre liquide-liquide. La composition des deux phases liquides est déduite de mesures d'équilibre liquide-liquide, par interpolation. Dans le cas du mélange nHeptane - NMP un point relatif à un mélange homogène a pu être déterminé. La pression d'équilibre pour le mélange NMP - Ethanolamine est très faible, l'erreur de lecture sur le manomètre différentiel est de l'ordre de 2% en valeur relative.

1.4.3.4 Représentation analytique des mesures d'équilibre liquide-vapeur

Les mesures relatives aux différents mélanges binaires ont été représentées à l'aide du modèle NRTL à 5 paramètres. Le choix du nombre des paramètres résulte du fait que ces mesures ne peuvent pas être considérées comme isothermes. L'enthalpie d'excès de ces mélanges étant élevée, le modèle NRTL à 2 ou 3 paramètres ne convient pas. La dissymétrie importante des fonctions d'excès conduit à choisir le modèle à 5 paramètres pour cette représentation.

La valeur des paramètres NRTL ajustés et l'écart relatif sur la pression sont donnés dans le Tableau XII pour les 4 systèmes où les mesures sont assez nombreuses.

1.4.4. CRITIQUE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

La représentation, à l'aide du modèle NRTL_B de l'ensemble des données expérimentales recueillies sur chaque mélange, permet de vérifier la cohérence des mesures.

La représentation des mesures d'équilibre liquide-vapeur seules ne suffit pas pour démontrer l'exactitude des mesures. La représentation simultanée de mesures d'équilibre liquide-vapeur non isothermes, telles que celles qui ont été faites, et de chaleurs de mélange dans le même domaine de température, constitue un test de l'ensemble de ces mesures car deux mesures d'équilibre liquide-vapeur, à une concentration et deux températures voisines, équivalent à une mesure d'enthalpie d'excès.

Pour les mélanges qui ne sont pas totalement miscibles, on a ajouté, lorsque c'est possible aux mesures d'équilibres liquide-vapeur en présence

Benzène (1) - N M P (2)		
x(1) fraction molaire en phase liquide	P pression (mm Hg)	t température (°C)
0,164	12,34	19,50
0,164	15,27	23,67
0,164	17,31	26,19
0,191	15,04	20,13
0,191	17,77	23,37
0,191	19,77	25,60
0,363	30,27	21,15
0,363	38,12	26,05
0,466	36,16	20,01
0,466	47,23	25,51
0,542	42,07	20,18
0,542	54,93	25,80
0,762	74,54	25,39
0,762	57,86	20,05
0,914	69,36	20,15
0,914	82,93	23,91

TABLEAU XI Equilibres liquide-vapeur des mélanges binaires

nHeptane (1) - N M P (2)		
x(1)	P (mm Hg)	t (°C)
phase homogène		
0,050	21,31	20,54
0,050	24,89	24,78
à l'équilibre liquide-liquide		
0,1247	}	33,53
0,9300		
0,1280	}	35,09
0,9275		
0,1290	}	35,63
0,9270		
0,1335	}	38,09
0,9240		
0,1380	}	40,63
0,9205		
0,1438	}	43,73
0,9170		
0,1492	}	47,04
0,9127		
0,1505	}	47,80
0,9120		

TABLEAU XI (suite)

x(1)	P (mm Hg)	t (°C)
Benzène (1) - Monoethanolamine (2)		
phase homogène		
0,0615	52,27	20,50
0,0615	60,08	23,85
0,0615	66,52	26,25
à l'équilibre liquide-liquide		
0,1208 0,9950	} 76,89	20,55
0,1256 0,9932	} 88,97	23,65
0,1296 0,9918	} 100,06	26,17
0,1326 0,9906	} 109,22	28,15
nHeptane (1) - Monoethanolamine (2)		
à l'équilibre liquide-liquide		
0,00067 0,99842	} 37,27	20,87
0,00110 0,9980	} 46,86	25,33

TABLEAU XI (suite)

N M P (1) - Monoethanolamine (2)		
x(1)	P (mm Hg)	t (°C)
0,270	0,366	20,09
0,270	0,558	25,20
0,568	0,400	20,99
0,568	0,566	25,65
0,834	0,325	20,21
0,834	0,483	26,04
0,852	0,358	20,55
0,852	0,483	25,09

TABLEAU XI (suite et fin)

Mélange	C_{12}	C_{21}	C_{12}^T	C_{21}^T	α_{12}	$100 \frac{(\Delta P)}{P}$
Benzène (1) N M P (2)	1236,71	-902,74	-10,698	7,737	0,1778	0,6
nHeptane (1) N M P (2)	1365,31	1171,29	-0,4826	-7,5771	0,3426	0,11
N M P (1) Ethanolamine (2)	9334,99	-5517,35	-357,6225	222,576	0,178	2,38
Benzène (1) Ethanolamine (2)	1317,83	744,95	-7,5413	4,3600	0,2170	0,14

TABLEAU XII Lissage des données d'équilibre liquide-vapeur au moyen du modèle NRTL à 5 paramètres

Systèmes	Nombre de Points				Déviation quadratique moyenne				Paramètres N R T L					
	ELV	H ^E	EL-L	γ	$100 \frac{\Delta P}{P}$	$\frac{\Delta H^E}{5}$	100 ΔS	$\frac{10\Delta\gamma}{\gamma}$	C ₁₂	21	α_{12}	C ₁₂ ^T	C ₂₁ ^T	α_{12} ^T
Benzène (1) - N M P (2)	16	0	0	0	0,59	-	-	-	1236,71	-902,74	0,1778	-10,698	7,737	-
	16	28	0	0	0,636	0,307	-	-	847,55	-633,19	0,2108	2,0025	-0,2867	-
nHeptane (1) - N M P (2)	18	0	0	0	0,097	-	-	-	1204,26	1140,0	0,3189	6,364	-6,217	0,001016
	18	8	0	0	0,873	1,85	-	-	1621,86	1071,31	0,347158	-3,2276	-1,7708	0,000699
	0	0	6	0	-	-	4,94	-	6210,82	5451,14	0,2194	71,405	40,807	-0,000727
N M P (1) - Ethanolamine (2)	8	0	0	0	2,39	-	-	-	8846,77	-5154,15	0,2	-339,41	209,33	-
	8	33	0	0	3,57	0,82	-	-	540,89	72,36	0,9737	-1,975	-1,548	0,000194
Benzène (1) - Ethanolamine	11	0	0	0	0,143	-	-	-	1317,83	744,95	0,217	-7,54	4,36	-
	11	6	0	0	0,271	1,159	-	-	2585,64	963,43	0,30557	-6,9871	0,8276	-
	11	6	12	0	0,204	1,206	0,09	-	2457,95	942,88	0,30428	-7,54	1,2747	0,001025
nHeptane (1) - Ethanolamine (2)	4	4	0	0	0,09445	0,508	-	-	3902,58	4778,68	0,5559	-2,249	-6,3502	-

TABLEAU XIII

Représentation de l'ensemble des mesures à l'aide du
modèle NRTL à 5 ou 6 paramètres

de deux phases liquides, des mesures de tension de vapeur de mélanges homogènes dont les compositions ont été déterminées par mesure de l'indice de réfraction. Une représentation correcte de l'ensemble de ces mesures confirme la validité des mesures d'équilibre liquide-liquide.

Parmi les mélanges présentant une démixtion, les mesures d'équilibre liquide-vapeur, liquide-liquide et les chaleurs de mélange du mélange Benzène - Ethanolamine ont pu être représentées simultanément avec une bonne précision à l'aide du modèle NRTL à 6 paramètres.

Les équilibres liquide-liquide des mélanges nHeptane - NMP et nHeptane-Ethanolamine n'ont pu être représentés de manière satisfaisante en raison de l'insensibilité des paramètres du modèle à la forme de la courbe d'immiscibilité.

Les résultats de ces représentations sont donnés dans le Tableau XIII.

1. 5. CONCLUSION DE L'ETUDE EXPERIMENTALE

L'ensemble des mesures présentées ici constitue une contribution à la connaissance des propriétés thermodynamiques des mélanges pour lesquels il n'existait pas de données dans la littérature.

Les mesures sur de tels mélanges sont rares dans la littérature en raison de la nouveauté de certains solvants et des difficultés expérimentales rencontrées. De plus, les différents types de données provenant d'auteurs différents ne sont pas toujours compatibles.

La validité de chaque technique expérimentale a été vérifiée par la comparaison de ses résultats avec ceux des autres techniques.

Les méthodes expérimentales mises au point (calorimétrie de mélange et équilibres liquide-liquide) permettent des déterminations rapides et sûres. L'appareil statique d'équilibre liquide-vapeur présente l'inconvénient de ne permettre que des mesures à la température ordinaire mais il a l'avantage d'être simple et facile à mettre en oeuvre.

L'utilisation des diverses techniques de mesure a permis d'éviter les difficultés expérimentales résultant des mélanges étudiés et de limiter le nombre des mesures lentes d'équilibre liquide-vapeur.

L'ensemble des mesures recueillies permettra de tester la précision et la compatibilité des mesures qui seront faites à haute température et par d'autres méthodes.

2ème PARTIE

THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE DES MELANGES
LIQUIDES DE MOLECULES DIFFERANT PAR LEURS
TAILLES ET LEURS ENERGIES D'INTERACTION.

2.1. INTRODUCTION

L'importance des procédés de séparation qui font appel aux équilibres de phases, impliquant la phase liquide, justifie l'intérêt porté à l'étude des propriétés des mélanges liquides.

Les propriétés thermodynamiques particulières des mélanges sont représentées par des fonctions d'excès, qui traduisent l'écart entre le comportement d'un mélange réel et celui d'un mélange idéal.

Il est possible de relier de manière qualitative les grandeurs d'excès des mélanges aux propriétés physicochimiques des constituants. On sait, par exemple, qu'un mélange de deux corps non associés, qui sont capables de former des complexes, présente souvent un volume d'excès négatif et une enthalpie d'excès négative. Il est plus difficile de prédire quantitativement ces deux grandeurs. Pour cette raison on a recours à des expressions empiriques, ou semi-empiriques, dont la forme analytique se prête à la représentation des fonctions d'excès et qui contiennent des paramètres ajustables.

Le choix d'expressions empiriques comme celles de Wohl [9] et de Redlich Kister [10] pour représenter l'enthalpie libre d'excès et l'enthalpie d'excès des mélanges, conduit à multiplier le nombre des paramètres ajustables pour obtenir une meilleure représentation des données expérimentales. Il est généralement nécessaire d'ajuster 2 paramètres pour représenter l'enthalpie libre d'excès d'un mélange binaire à une température. Si les données ne sont pas isothermes, il faut ajuster 4 paramètres, au moins, pour obtenir une bonne représentation de la variation de cette fonction avec la température. La qualité de la représentation augmente avec le nombre des paramètres ajustés. La prédiction des propriétés d'excès des mélanges à n constituants, à partir de mesures portant sur les mélanges binaires, n'est généralement pas possible sans ajouter de nouveaux paramètres.

Le choix de la forme analytique des fonctions d'excès peut être guidé par des considérations basées sur l'interprétation des phénomènes à l'échelle moléculaire. Parmi les modèles proposés, les modèles semi-empiriques, conduisant aux équations de Wilson [11] et NRTL [12], fournissent des expressions algébriques adéquates des grandeurs d'excès et permettent une prédiction plus certaine des propriétés des mélanges à n constituants.

Ces résultats sont obtenus par l'ajustement d'un nombre important de paramètres.

L'utilisation de méthodes plus rigoureuses, pour caractériser les propriétés à l'échelle moléculaire et pour passer de cette description aux fonctions d'excès, permet d'obtenir, à la fois, une expression algébrique adéquate des fonctions d'excès et une réduction du nombre des paramètres nécessaires.

La signification des paramètres étant connue, on sait en relier une partie aux propriétés macroscopiques des constituants purs.

Les paramètres restant à déterminer pourraient être obtenus à partir d'une quantité réduite de données expérimentales relatives aux mélanges binaires.

Les modèles moléculaires prédictifs partent de la considération d'effets simples :

- l'effet des différences d'énergies d'interaction et de taille entre paires de molécules : théorie des solutions régulières formulée par Scatchard [13] et Hildebrand [14].
- l'effet de répartition non-aléatoire des molécules de même taille : théorie quasi-chimique de Guggenheim [15].
- l'effet de différence de taille des molécules polysegmentées formulée par Flory [16] et Huggins [17].
- l'effet d'association : théorie de Dolezalek [18] de laquelle il existe un grand nombre d'applications particulières [19][20][21].

Pour rendre compte des propriétés des solutions de métaux en tenant compte de l'effet de répartition non-aléatoire des atomes, deux théories récentes - la théorie de l'atome entouré [22] et la théorie de l'atome central [23] - considèrent de plus, pour les atomes de même taille, l'effet d'une variation de l'énergie potentielle d'un atome en fonction de la nature et du nombre de ses plus proches voisins.

Le domaine d'application des modèles moléculaires peut être étendu à un grand nombre de mélanges en considérant des hypothèses de bases plus larges.

2.2. MODELE

La théorie développée ici est un traitement par la thermodynamique statistique d'un modèle qui prend en compte les trois effets des différences d'énergie d'interaction, de la répartition non-aléatoire et des différences de tailles des molécules.

On suppose les molécules de forme globulaire. L'effet d'ordre-désordre, limité aux plus proches voisins, est obtenu conformément à l'hypothèse quasi-chimique de Guggenheim [15].

L'effet de la différence de taille entre les molécules des différentes espèces est introduit par deux types de contraintes nouvelles et en considérant, dans le calcul du nombre de configurations distinctes, les permutations de groupes de molécules ayant tous le même encombrement.

La théorie est appliquée aux propriétés d'excès des mélanges de substances organiques, polaires ou non, mais en l'absence d'association, pour lesquels il existe le plus de données précises dans un large domaine de température. Elle permet une bonne représentation des propriétés des mélanges binaires. L'introduction des propriétés des corps purs (volume molaire et tension de vapeur) permet de réduire au minimum le nombre de paramètres liés à des interactions binaires qui doivent être déterminés à partir de données expérimentales relatives à des mélanges binaires.

Ce modèle est une étape nécessaire pour l'étude de mélanges présentant, en plus, des phénomènes d'association.

2.2.1. HYPOTHESES DE BASE DU MODELE

Dans l'ensemble canonique des systèmes constitués de mélanges à C constituants, chaque système est caractérisé par le nombre $N_1, N_2 \dots N_C$ des molécules de chacun des constituants, la température T et le volume V qu'il occupe.

Les volumes molaires d'excès étant relativement faibles dans les milieux condensés à pression modérée, on supposera que l'énergie potentielle U d'un système ne dépend, à une température donnée, que de l'assignement des différentes espèces. L'assignement des espèces est lié à leur taille.

Dans tout ce qui suit, la taille du constituant i est caractérisée par la surface S_i de la molécule.

Un constituant de référence est choisi dont la surface est S_o . Ce constituant est celui dont la surface est la plus grande.

En accord avec l'hypothèse énoncée ci-dessus, la variable

$$\alpha_{ji} = \frac{S_i}{S_j} \quad (1)$$

désigne le nombre de molécules d'espèce j qui ont le même encombrement qu'une molécule d'espèce i .

En particulier

$$\alpha_{jo} = \frac{S_o}{S_j} \quad (2)$$

Pour calculer la fonction de Partition dans l'ensemble canonique, il faut disposer d'une expression de l'énergie d'un système en fonction de la configuration de l'ensemble des molécules. On suppose que la contribution d'une

molécule i à l'énergie totale du système se réduit à ses interactions avec les molécules qui l'entourent et constituent une cellule comptant n_{ji} molécules de chaque espèce j .

L'énergie totale U du système est alors

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1, c} N \cdot x_i \sum_{j=1, c} n_{ji} \frac{\epsilon_{ij}}{N_o} \quad (3)$$

où x_i est la fraction molaire du constituant i ,

N le nombre total de molécules ($N_i = Nx_i$),

N_o le nombre d'Avogadro,

ϵ_{ij} est l'énergie d'interaction par contact intermoléculaire $i-j$, multipliée par le nombre d'Avogadro, telle qu'elle est définie par la relation (3).

2.2.2. SOMME D'ETAT CANONIQUE

La fonction de partition canonique est :

$$Z = \sum \frac{h(N_1, \dots, N_c)}{\prod_{i=1, c} \left(\frac{1}{2} N x_i \frac{n_{ji}}{\alpha_{jo}} \right)!} \cdot \exp -\frac{U}{kT} \quad (4)$$

La somme Σ porte sur tous les niveaux d'énergie possible des systèmes selon l'assignement des molécules.

$h(N_1, \dots, N_c)$ est le facteur de normalisation introduit par Guggenheim [7]. C'est une constante qui ne dépend que de la composition du mélange.

Le terme préexponentiel est le nombre de permutations distinctes qui permettent de réaliser l'énergie potentielle U .

Les molécules d'une même espèce sont considérées comme indiscernables et, par conséquent, on ne distingue pas les configurations qui ne modifient pas la composition locale et qui sont au nombre de $\prod_{ij} \left(\frac{1}{2} N x_i \frac{n_{ji}}{\alpha_{jo}} \right)!$

Le nombre de configurations distinctes permettant de réaliser l'énergie potentielle U est obtenu en considérant les permutations de groupes de molécules j ayant le même encombrement que la molécule de référence de surface S_o , autour des molécules i centrales.

L'omission des facteurs α_{jo} dans le terme préexponentiel de la fonction de partition ne conduirait pas à une description correcte des mélanges de molécules de tailles différentes.

La constante h est déterminée par la condition de normation

$$\frac{N!}{\prod (N_{xi})!} = \sum_{\substack{\text{tous les états} \\ \text{des systèmes}}} \frac{h(N_1, \dots, N_c)}{\prod_{\substack{i=1, c \\ j=1, c}} \left(\frac{1}{2} N_{xi} \frac{n_{ji}}{\alpha_{jo}} \right)!} \quad (5)$$

On reconnaît, dans le 2ème membre de l'équation (5), la fonction de partition d'un mélange aléatoire de molécules sans interactions.

L'équation (5) est écrite avec, dans le 1er membre, la fonction de partition d'un mélange aléatoire de molécules de même taille et, dans le 2ème membre, la fonction de partition d'un mélange de molécules de tailles différentes.

Cette équation peut être écrite en intégrant dans le facteur de normalisation $h(N_1, \dots, N_c)$ tous les termes correctifs nécessaires pour permettre cette identification.

Cette démarche ne modifie pas le sens et le rôle donnés par Guggenheim au facteur h . Elle permet d'introduire l'expression de l'entropie du mélange idéal qui sera retranchée pour le calcul de l'enthalpie libre d'excès.

En raison du grand nombre de molécules des systèmes, la fonction de partition Z peut être remplacée, sans commettre d'erreur, par le terme représentant l'état le plus probable. De plus, l'état le plus probable du système et l'état moyen sont confondus. Cette démarche classique est désignée sous le nom de maximisation. Dans tout ce qui suit, l'état le plus probable du système sera désigné sous le nom d'état moyen.

La distribution moyenne des premiers voisins, qui donne le terme prépondérant dans la fonction de partition, est obtenue en annulant la dérivée du logarithme du terme courant de la fonction de partition par rapport aux nombres des premiers voisins n_{ji} .

Ces nombres ne sont pas indépendants. Ils sont liés par deux types de relations :

1) une contrainte qui doit être nécessairement réalisée : le nombre de contacts $i-j$ peut être évalué à partir des cellules à molécules i centrales et des cellules à molécules j centrales.

$$\ell_{ji} = \frac{1}{2} N_{xi} n_{ji} - \frac{1}{2} N_{xj} n_{ij} = 0 \quad (6)$$

Cette relation évidente n'est pas assurée dans le modèle NRTL. Elle permet une description simple des systèmes étudiés.

2) une contrainte liée au modèle qui découle directement de l'hypothèse traduite par la relation (1) :

la présence des différentes espèces dans le mélange assure autour de chaque molécule un encombrement équivalent au nombre de voisins z des liquides purs.

$$\sum_{j=1, c} \frac{n_{ji}}{\alpha_{ji}} = z, \quad \forall i \quad (7)$$

L'hypothèse d'un nombre de coordinance identique pour tous les liquides purs paraît raisonnable pour des molécules globulaires.

Les $c(c-1)$ contraintes (6) sont introduites par la méthode des multiplicateurs de Lagrange, la contrainte $\ell_{ji} = 0$ étant associée au multiplicateur λ_{ji} . Les contraintes ℓ_{ij} et ℓ_{ji} sont évidemment les mêmes. On les distingue pour rendre claire la présentation des calculs.

La différenciation par rapport à n_{kl} , utilisant la formule de Stirling, donne pour chaque valeur de l et de k :

$$\begin{aligned} - \sum_{i=1, c} \sum_{j=1, c} \frac{1}{\alpha_{jo}} \frac{\partial n_{ji}}{\partial n_{kl}} \ln \left(\frac{1}{2} N x_i \frac{n_{ji}}{\alpha_{jo}} \right) + \sum_{i=1, c} \sum_{j=1, c} \lambda_{ji} \frac{\partial n_{ji}}{\partial n_{kl}} \\ - \sum_{i=1, c} \sum_{j=1, c} \frac{\partial n_{ji}}{\partial n_{kl}} \frac{\epsilon_{ij}}{RT} = 0 \end{aligned} \quad (8)$$

Les contraintes (7) fournissent par dérivation les relations suivantes :

$$\frac{\partial n_{ii}}{\partial n_{ki}} = - \sum_{j \neq i} \frac{1}{\alpha_{ji}} \frac{\partial n_{ji}}{\partial n_{ki}} \quad (9)$$

L'équation (8) peut alors s'écrire :

$$\begin{aligned} \sum_{i=1, c} \sum_{\substack{j=1, c \\ j \neq i}} \frac{\partial n_{ji}}{\partial n_{kl}} \left[\frac{1}{\alpha_{jo}} \ln \left(\frac{1}{\alpha_{ji}} \frac{n_{ji}}{n_{ii}} \right) - \lambda_{ji} \right. \\ \left. + \frac{1}{RT} \left(\epsilon_{ij} - \frac{\epsilon_{ii}}{\alpha_{ji}} \right) \right] = 0 \end{aligned} \quad (10)$$

Par suite de l'introduction des multiplicateurs de Lagrange, les n_{ji} peuvent être considérés comme indépendants, de sorte que les relations (10) sont équivalentes aux relations (11).

$$\text{Ln}\left(\frac{1}{\alpha_{ji}} \frac{\bar{n}_{ji}}{\bar{n}_{ii}}\right) = \bar{\lambda}_{ji} \cdot \alpha_{jo} - \frac{\alpha_{jo} \epsilon_{ij} - \alpha_{io} \epsilon_{ii}}{RT} \quad (11)$$

Les barres indiquent qu'il s'agit de la distribution moyenne, c'est-à-dire, ici, de la distribution la plus probable.

On pose dans la suite

$$\bar{y}_{ji} = e^{\bar{\lambda}_{ji}} \quad (12)$$

$$G_{ji} = \exp - \frac{\alpha_{jo} \epsilon_{ij} - \alpha_{io} \epsilon_{ii}}{RT} \quad (13)$$

Avec ces notations, la relation (11) s'écrit :

$$\frac{1}{\alpha_{ji}} \frac{\bar{n}_{ji}}{\bar{n}_{ii}} = \bar{y}_{ji}^{\alpha_{jo}} \cdot G_{ji} \quad (14)$$

Si l'on somme les relations (14), compte tenu des relations (7), on obtient, en posant $\bar{y}_{ii} = 1$,

$$\bar{n}_{ii} = \frac{z}{\sum_{j=1, c} \bar{y}_{ji}^{\alpha_{jo}} G_{ji}} \quad (15)$$

puis, en remplaçant $\bar{n}_{ii}$ dans (14) par son expression tirée de (15),

$$\bar{n}_{ji} = \frac{\alpha_{ji} z \bar{y}_{ji}^{\alpha_{jo}} G_{ji}}{\sum_{k=1, c} \bar{y}_{ki}^{\alpha_{ko}} G_{ki}} \quad (16)$$

La distribution moyenne des premiers voisins est donc explicitement connue. De la même manière, le 2ème membre de l'équation (5) peut être remplacé par le terme prépondérant de cette somme. Il s'agit de la fonction de partition d'un mélange aléatoire de molécules différant par leur taille, sans interaction.

La distribution des premiers voisins donnant le terme prépondérant de cette

somme est obtenue par un calcul analogue au précédent en tenant compte des contraintes géométriques (6) et (7).

On obtient

$$n_{ii}^* = \frac{z}{\sum_{j=1, c} y_{ji}^{\alpha_{jo}} \alpha_{ji}^*} \quad (17)$$

$$n_{ji}^* = \frac{\alpha_{ji}^* z y_{ji}^{\alpha_{jo}}}{\sum_{k=1, c} y_{ki}^{\alpha_{ko}} \alpha_{ki}^*} \quad (18)$$

où l'étoile indique qu'il s'agit de la distribution aléatoire.

L'expression simplifiée de la fonction de partition Z devient :

$$Z = \frac{N!}{\prod_{i=1, c} (N_{x_i})!} \cdot \frac{\prod_{j=1, c} \left(\frac{1}{2} N_{x_j} \frac{n_{ji}^*}{\alpha_{jo}} \right)!}{\prod_{i=1, c} \left(\frac{1}{2} N_{x_i} \frac{\bar{n}_{ji}}{\alpha_{jo}} \right)!} \exp \left(- \frac{\bar{U}}{kT} \right) \quad (19)$$

$$\bar{U} = \frac{1}{2} \sum_{i=1, c} N_{x_i} \sum_{j=1, c} \bar{n}_{ji} \frac{\epsilon_{ij}}{N_o} \quad (20)$$

Les multiplicateurs de Lagrange $\bar{\lambda}_{ji}$ et λ_{ji}^* ou les grandeurs $\bar{y}_{ji}$ et y_{ji}^* , sont obtenus en réexprimant les conditions par lesquelles ils ont été introduits.

$$x_i n_{ji}^* = x_j n_{ij}^* \quad (21)$$

$$x_i \bar{n}_{ji} = x_j \bar{n}_{ij} \quad (22)$$

Ces équations ne permettent pas d'obtenir la valeur explicite des multiplicateurs ; on les résoud numériquement.

2.2.3. FONCTIONS THERMODYNAMIQUES D'EXCES

La fonction de partition de l'ensemble canonique permet de calculer l'énergie libre de Helmholtz A du mélange que l'on confond avec l'enthal-

pie libre G dans les théories de réseaux pour l'état liquide.

$$A = G = -kT \ln Z \quad (23)$$

On en déduit les grandeurs d'excès

$$A^E = G^E = G - \frac{Nz}{2} \sum_{i=1, c} x_i \frac{\epsilon_{ii}}{N_o} - N_o kT \sum_{i=1, c} x_i \ln x_i \quad (24)$$

$$U^E = H^E = \left[\frac{\partial \frac{G^E}{T}}{\partial \frac{1}{T}} \right]_{x_i} \quad (25)$$

Le remplacement de G par sa valeur tirée des expressions (19) et (23), dans l'équation (24) conduit à l'enthalpie libre molaire d'excès. Dans ce calcul les logarithmes des expressions en factoriel sont développés au moyen de la formule de Stirling.

$$\begin{aligned} \frac{G^E}{RT} = & \frac{1}{2} \sum_{i=1, c} \frac{x_i}{\alpha_{io}} \sum_{j=1, c} \left[\frac{\bar{n}_{ji}}{\alpha_{ji}} \ln \left(\frac{1}{2} N_o x_i \frac{\bar{n}_{ji}}{\alpha_{jo}} \right) - \frac{\bar{n}_{ji}}{\alpha_{ji}} \right] \\ & - \frac{1}{2} \sum_{i=1, c} \frac{x_i}{\alpha_{io}} \sum_{j=1, c} \left[\frac{n_{ji}^*}{\alpha_{ji}} \ln \left(\frac{1}{2} N_o x_i \frac{n_{ji}^*}{\alpha_{jo}} \right) - \frac{n_{ji}^*}{\alpha_{ji}} \right] \\ & + \frac{1}{2RT} \sum_{i=1, c} x_i \left[\sum_{j=1, c} \bar{n}_{ji} \epsilon_{ij} - z \epsilon_{ii} \right] \end{aligned} \quad (26)$$

Cette expression se simplifie à vue en utilisant d'abord les relations de type (7) puis les relations de type (6) pour les grandeurs relatives au mélange non aléatoire ($\bar{n}_{ji}$) puis pour les grandeurs relatives au mélange aléatoire (n_{ji}^*).

On fait ensuite intervenir les relations (11) en notant que

$$\sum_{\substack{i=1, c \\ j=1, c \\ i \neq j}} x_i \bar{n}_{ji} \lambda_{ji} = 0 \quad (27)$$

car
$$x_i \bar{n}_{ji} = x_j \cdot \bar{n}_{ij} \quad (28)$$

et
$$\bar{\lambda}_{ji} = -\bar{\lambda}_{ij} \quad (29)$$

On obtient

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{z}{2} \sum_{i=1, c} \frac{x_i}{\alpha_{io}} \text{Ln} \frac{\bar{n}_{ii}}{n_{ii}^*} \quad (30)$$

L'enthalpie d'excès est obtenue au moyen de la relation (25)

$$h^E = R \cdot \frac{z}{2} \sum_{i=1, c} \frac{x_i}{\alpha_{io}} \frac{\partial \text{Ln} n_{ii}}{\partial \frac{1}{T}} \quad (31)$$

Les surfaces des molécules introduites par les variables α_{io} sont prises indépendantes de la température. De même z est supposé constant, de sorte que le terme enthalpique résulte uniquement de la variation des énergies d'interaction de paire, avec la température.

$$\begin{aligned} h^E = & \frac{R}{2} \sum_{i=1, c} x_i \sum_{\substack{k=1, c \\ k \neq i}} \bar{n}_{ki} \frac{\partial \text{Ln} \bar{Y}_{ki}}{\partial \frac{1}{T}} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i=1, c} x_i \sum_{k=1, c} \bar{n}_{ki} \left(\frac{\partial \frac{\epsilon_{ki}}{T}}{\partial \frac{1}{T}} - \frac{1}{\alpha_{ki}} \frac{\partial \frac{\epsilon_{ii}}{T}}{\partial \frac{1}{T}} \right) \end{aligned} \quad (32)$$

Le premier terme du 2ème membre est nul en raison de la relation (27)

Les relations (6)_o permettent de mettre h^E sous la forme

$$\begin{aligned} h^E = & \frac{1}{2} \sum_{i=1, c} x_i \sum_{j=1, i-1} \bar{n}_{ji} \left[2 \left(\epsilon_{ij} - T \frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial T} \right) \right. \\ & \left. - \frac{1}{\alpha_{ji}} \left(\epsilon_{ii} - T \frac{\partial \epsilon_{ii}}{\partial T} \right) - \frac{1}{\alpha_{ij}} \left(\epsilon_{jj} - T \frac{\partial \epsilon_{jj}}{\partial T} \right) \right] \end{aligned} \quad (33)$$

Dans le cas de mélanges binaires, cette expression peut être rapprochée de celle trouvée par Guggenheim. Le modèle proposé se confond avec la théorie quasichimique de Guggenheim dans le cas d'un mélange binaire de molécules de même taille. L'identification est donnée dans l'annexe I.

L'expression des coefficients d'activité est obtenue par application de la formule :

$$RT \ln \gamma_k = \left(\frac{\partial Ng^E}{\partial N_k} \right)_{N_i, T, P} \quad (34)$$

L'utilisation des relations (6) pour déterminer les multiplicateurs de Lagrange conduit à

$$\ln \gamma_k = \frac{z}{2\alpha_{ko}} \ln \frac{\bar{n}_{kk}}{n_{kk}^*} \quad (35)$$

Cette expression est à rapprocher de celle obtenue dans la théorie de l'atome entouré, équation (17) P1292 de la référence [22]. Les expressions des n_{kk}^* et $\bar{n}_{kk}$ sont différentes ici parce que l'on tient compte de l'effet de différence de taille des molécules.

Les expressions utiles pour le calcul des propriétés des mélanges binaires sont reprises dans l'annexe I.

Ce modèle fournit des expressions simples des fonctions d'excès (35, 30, 32) mais il présente l'inconvénient de rendre nécessaire la résolution de systèmes d'équations non linéaires (les équations (21) et (22) après substitution de (18) et (16)) pour déterminer les multiplicateurs de Lagrange. Un essai de simplification des expressions des multiplicateurs de Lagrange, en choisissant une expression explicite s'approchant de la solution rigoureuse, n'a pas donné de résultats satisfaisants. Elle nécessite l'utilisation d'expressions plus compliquées des fonctions d'excès car les simplifications résultant de l'utilisation des équations (21) et (22) ne sont plus justifiées, ces équations n'étant plus vérifiées que de manière approchée. Les résultats obtenus à l'aide d'expressions empiriques pour les multiplicateurs de Lagrange sont présentés dans l'annexe II.

2.2.4. NATURE DES PARAMETRES

Le modèle proposé est appliqué à la représentation des propriétés d'excès g^E et h^E des mélanges binaires.

Les hypothèses faites dans l'établissement du modèle conduisent à étudier son application aux mélanges de molécules polaires ou non, mais non auto-

associées et ne donnant pas lieu à la formation de complexes.

Une méthode de calcul des paramètres d'interaction, α_{12} , ϵ_{11} , ϵ_{22} , ϵ_{12} qui interviennent dans le modèle, va être proposée en vue de réduire le nombre des paramètres qu'il est nécessaire d'ajuster pour représenter les données expérimentales relatives aux mélanges binaires, en utilisant le plus possible les propriétés des corps purs.

1) le nombre de voisins z est pris égal à 10. Ce choix n'a aucune influence sur la qualité de la représentation des grandeurs d'excès. De plus, comme les énergies d'interaction de paire ne seront pas prises comme paramètre, ce choix n'affecte pas la valeur des autres paramètres.

2) les énergies d'interaction ϵ_{ii} peuvent être reliées aux énergies de cohésion des corps purs, comme cela a été proposé dans le cas d'autres modèles (26), (27). Pour les liquides qui nous intéressent, il a été constaté qu'il était nécessaire de retrancher, à l'énergie de cohésion, un terme qui peut être interprété comme l'énergie nécessaire pour libérer des degrés de liberté de la molécule lors du passage de l'état liquide à l'état gazeux. On retrouve une hypothèse analogue dans l'application du modèle cellulaire aux polymères (Prigogine (24)).

Nous avons pris ce terme de la forme $C \times T$ avec C constant et caractéristique du corps pur.

La forme choisie convient particulièrement à la représentation de g^E et h^E dans un large domaine de température. Des formes plus sophistiquées, telles que $a \cdot T^2$, $a+bT$, $a+bT^2$ etc. ne conviennent pas. L'ordre de grandeur du terme $C \cdot T$ est, pour tous les corps purs, la moitié de la valeur absolue de l'énergie cohésive.

On a donc posé :

$$\frac{z \cdot \epsilon_{ii}}{2} = E^L - E^\circ - RT + C \cdot T \quad (36)$$

$E^L - E^\circ$ est l'énergie de cohésion E^C du liquide

$$E^C = E^L - E^\circ = -\Delta H_L^V(T) + (B - T \frac{dB}{dT}) P^s - PV^L + RT \quad (37)$$

où $\Delta H_L^V(T)$ est l'enthalpie de vaporisation du liquide. Le 2ème terme tient compte de la différence d'enthalpie entre le gaz à saturation et le gaz idéal, due aux interactions en phase gazeuse.

En calculant ΔH_L^V par l'équation de Clapeyron, on obtient :

$$\frac{z \epsilon_{ii}}{2} = -T \left(\frac{RT}{P^s} + B - V^L \right) \frac{dP^s}{dT} + \left(B - T \frac{dB}{dT} \right) \cdot P^s - P^s \cdot V^L + C T \quad (38)$$

où P^s est la tension de vapeur du corps pur à la température T .

ϵ_{ii} est donc expressément une fonction de la température.

L'énergie potentielle d'interaction de paire ϵ_{ij} est écrite sous la forme

$$\epsilon_{ij} = - (1 - k_{ij}) \sqrt{\epsilon_{ii} \cdot \epsilon_{jj}} \quad (39)$$

où on suppose que

$$k_{ij} = k_{ij}^{\circ} + \frac{T}{273,15} k_{ij}^T \quad (40)$$

3) une bonne approximation pour les rapports de surface α_{ji} , consiste à prendre les rapports de volumes molaires des liquides purs calculés à 25°C et élevés à la puissance 2/3.

$$S_i = \left[V_{Li}^{(25)} \right]^{2/3} \quad (41)$$

Cette constatation confirme le bien-fondé des hypothèses faites dans le modèle sur la caractérisation de l'encombrement des molécules par leur surface.

Cependant, pour obtenir une précision comparable à celle des modèles semi-empiriques à 4 paramètres, il est nécessaire de corriger ces surfaces pour tenir compte empiriquement de la forme des molécules.

On a posé :

$$S_i = \left(V_{Li}^{(25)} \right)^{2/3} \left(1 - A_i \right) \quad (42)$$

où A_i est un paramètre caractéristique du corps pur i dont la valeur est faible devant l'unité.

On constate que l'ordre de grandeur du paramètre A_i dépend de la forme de la molécule i .

2.3. AJUSTEMENT DES PARAMETRES

2.3.1. PARAMETRES DES CORPS PURS A_i ET C_i

A la suite des hypothèses énoncées, il reste à déterminer deux paramètres par corps purs, C_i et A_i et 2 paramètres par mélange binaire k_{ij}° et k_{ij}^T .

Pour déterminer les paramètres caractéristiques des corps purs C_i et A_i , un corps de référence est choisi pour lequel on a fixé ces valeurs. Le corps de référence choisi est le Benzène, en raison du grand nombre des systèmes dans lequel il est présent et de la qualité des mesures sur ces systèmes dans la littérature.

On a posé pour le Benzène

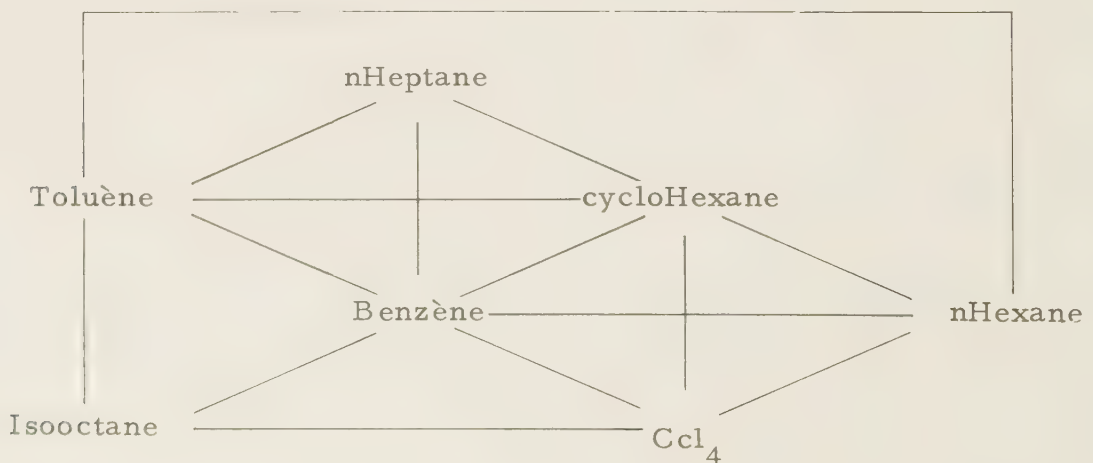
$$C_1 = 12 \quad , \quad A_1 = 0$$

Les valeurs de C_i sont exprimées en calories/mole/°C. Les valeurs de ces paramètres pour les autres corps ont été déterminées de proche en proche en ajustant les paramètres

$$k_{12}^\circ \quad , \quad k_{12}^T \quad , \quad C_2 \quad , \quad A_2$$

sur les grandeurs d'excès des mélanges binaires contenant le benzène ou un 3ème corps dont les paramètres caractéristiques sont déjà connus. Cette méthode a été appliquée dans une première étape aux mélanges contenant le benzène, le nheptane, le cyclohexane, le toluène, le nhexane, le tetrachlorure de carbone et l'isooctane.

Les valeurs de C_i et A_i obtenues ont été confirmées par des recoupements faisant intervenir un tiers corps suivant le schéma



Dans une 2ème étape, les ajustements de 4 paramètres ont été étendus à l'ensemble des mélanges binaires dont les données sont disponibles.

Les valeurs des paramètres sont obtenues par un programme d'ajustement de données par la méthode des moindres carrés utilisant toute l'information expérimentale disponible (ici des équilibres liquide-vapeur et des chaleurs de mélange).

On trouvera dans l'annexe III la liste des données relatives aux propriétés des mélanges binaires, une brève description de ces données, la liste des références bibliographiques relatives à ces données et les valeurs des paramètres du modèle obtenues dans la représentation de ces données. Dans cette annexe, C_1 , A_1 , k_{12}^o et k_{12}^T sont les paramètres ajustés, C_2 et A_2 sont les paramètres déjà connus.

La précision obtenue est donnée dans les colonnes 7 à 10 du Tableau II ci-après.

Les résultats de ces ajustements, concernant les paramètres C_i et A_i , peuvent également être retrouvés dans les Figures 1 et 2.

Le programme d'ajustement est décrit dans l'annexe IV. Il est similaire au programme NRTL B décrit dans la référence [1].

La liste des données relatives aux corps purs, nécessaires aux calculs, est donnée dans l'annexe V.

2.3.2. CORRELATIONS POUR LES PARAMETRES DES CORPS PURS

Les valeurs de $S_i = \left[\frac{V_{Li}^{(25)}}{V_{Li}^{(25)}} \right]^{2/3} \cdot (1-A_i)$ obtenues à l'aide des représentations à 4 paramètres ont été corrélées avec les volumes de Van der Waals des molécules, calculés par Bondi [25].

Sur la Figure 1, les points représentent pour chaque corps i repéré horizontalement par son numéro d'ordre dans le Tableau I, les valeurs de S_i obtenues par ajustement des données relatives aux systèmes binaires $i-j$; le numéro à côté du point étant le numéro d'ordre du second constituant j du système binaire. Les points sont d'autant plus noirs que les données sont complètes et sûres.

Une corrélation peut être établie entre les valeurs du paramètre énergétique caractéristique du corps pur C_i et la densité superficielle d'énergie cohésive calculée à 25°C. Les valeurs de C_i ont été portées en fonction de $-E_{ci}^{(25)}/S_i$ sur la Figure 2. Chaque point est accompagné du numéro du corps qu'il représente et du numéro du 2ème constituant du mélange.

n°	Noms	Propriétés du corps pur			Résultats de la corrélation	
		$\left[\frac{V_{Li}^{(25)}}{(\text{cm}^3)^{2/3}} \right]$	vol. de van d Waals (cm^3/mole)	$-E_{ci}^{(25)}$ (cal/mole)	C_i (cal/mole °C)	A_i
1	nHexane	25,841	68,26	6987	4,2	0,114
2	nHeptane	27,890	78,49	8177	7,4	0,127
3	nOctane	30,000	88,72	9405	11,25	0,15
4	2-4 Diméthyl Pentane	28,221	78,47	7295	3,75	0,14
5	Isooctane	30,214	88,19	7832	4,4	0,155
6	cycloPentane	20,780	49,15	6270	5,0	0,03
7	cycloHexane	22,772	58,68	7324	8,0	0,05
8	Methyl cycloPentane	23,390	60,17	6996	5,9	0,067
9	Methyl cycloHexane	25,442	70,46	7882	8,0	0,085
10	Benzène	19,999	48,36	7515	12,	0
11	Toluène	22,585	59,51	8533	13,9	0,036
12	Ethyl Benzène	24,734	69,74	9602	13,3	0,063
13	Octène 1	29,208	85,23	9120	10,7	0,145
14	Chloroforme	18,673	42,88	6787	9,6	-0,025
15	Tetrachlorure de carbone	21,126	49,81	7126	9,4	0,04
16	Chlorobenzène	21,872	57,84	9287	18,	0,014

TABLEAU I. Propriétés des corps purs et paramètres caractéristiques

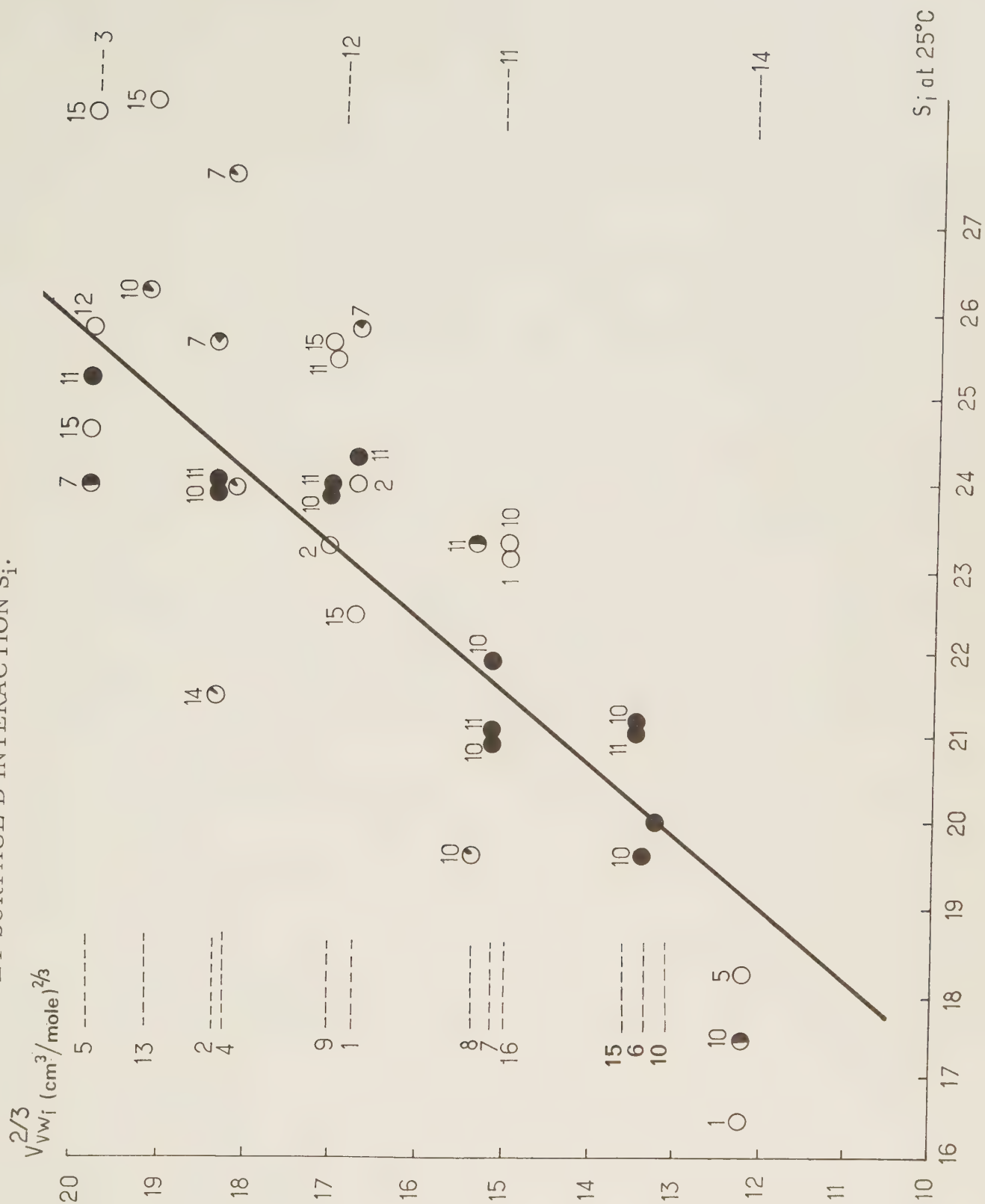
Système	Nbre de points			Modèle à 2 paramètres				4 paramètres ajustés				NRTL 4 paramètres			
	P	y	H	$100 \frac{\Delta P}{P}$	$100 \Delta y$	ΔH (cal/mole)	$100 \Delta g \frac{E}{g \exp}$	$100 \frac{\Delta P}{P}$	$100 \Delta y$	ΔH (cal/mole)	$100 \Delta g \frac{E}{g \exp}$	$100 \frac{\Delta P}{P}$	$100 \Delta y$	ΔH (cal/mole)	$100 \Delta g \frac{E}{g \exp}$
Benzène - cycloHexane	82	82	32	0,36	0,33	5,00	5	0,33	0,31	1,15	5	0,33	0,31	8,0	7
Benzène - nHeptane	68	68	51	0,50	0,32	4,50	1	0,51	0,32	3,20	1	0,45	0,43	8,5	1
Benzène - Toluène	14	14	25	0,28	0,30	2,00	90	0,29	0,31	0,25	90	0,28	0,28	0,20	100
Benzène - cycloPentane	32	32	0	0,41	0,27	-	2	0,42	0,20	-	1,5	0,33	0,24	-	2
Benzène - Methyl cycloPentane	22	15	0	0,43	0,35	-	2	0,40	0,18	-	2	0,39	0,19	-	2
Benzène - CCl ₄	36	36	32	0,16	0,18	0,25	1	0,14	0,16	0,30	0,8	0,16	0,13	0,23	1
Benzène - nHexane	70	70	28	0,38	0,32	2,15	2	0,29	0,32	1,6	1,5	0,26	0,36	2,3	1,5
Benzène - Chloroforme	44	44	6	0,91	0,35	0,40	3	-	-	-	3	0,63	0,55	0,250	5
Benzène - Isooctane	34	34	16	0,54	0,33	6,00	1,5	0,36	0,40	1,55	1	0,39	0,35	1,4	-
Benzène - Chlorobenzène	13	0	4	0,26	-	0,18	-	0,24	-	0,16	-	0,29	-	0,225	-
Benzène - 2-4 DimethylPentane	20	20	0	0,49	0,72	-	2	0,48	0,73	-	2	0,50	0,79	-	3
Benzène - MethylcycloHexane	29	29	0	0,22	0,37	-	1,5	0,20	0,33	-	1	0,17	0,34	-	1
Benzène - Octène 1	24	0	0	0,52	-	-	-	0,43	-	-	-	0,46	-	-	-
Benzène - nOctane	44	44	0	1,6	1,7	-	10	-	-	-	10	1,7	1,7	-	7
Toluène - nOctane	96	96	0	3,0	3,1	-	20	-	-	-	20	2,5	3,1	-	15
Toluène - Isooctane	18	18	7	0,40	0,40	6,50	4	0,31	0,34	6,5	4	0,28	0,27	6,0	5
Toluène - MethylcycloHexane	34	34	0	0,11	0,18	-	0,4	0,11	0,18	-	0,3	0,11	0,17	-	0,5
Toluène - CCl ₄	18	18	6	0,36	0,72	0,55	100	0,37	0,71	0,55	100	0,28	0,54	6,0	20
Toluène - cycloHexane	31	31	12	0,30	0,36	2,5	2	0,30	0,34	2,6	1,5	0,29	0,33	2,7	2
Toluène - MethylcycloPentane	27	27	0	0,45	0,38	-	10	0,37	0,31	-	6	0,40	0,28	-	5
Toluène - nHeptane	59	57	21	0,21	0,19	5,5	1,5	0,16	0,17	1,85	1	0,15	0,16	3,80	1
Toluène - nHexane	92	92	0	1,1	0,54	-	5	0,91	0,57	-	5	0,91	0,55	-	5

TABLEAU II Résultats des ajustements de paramètres sur les données relatives aux systèmes binaires

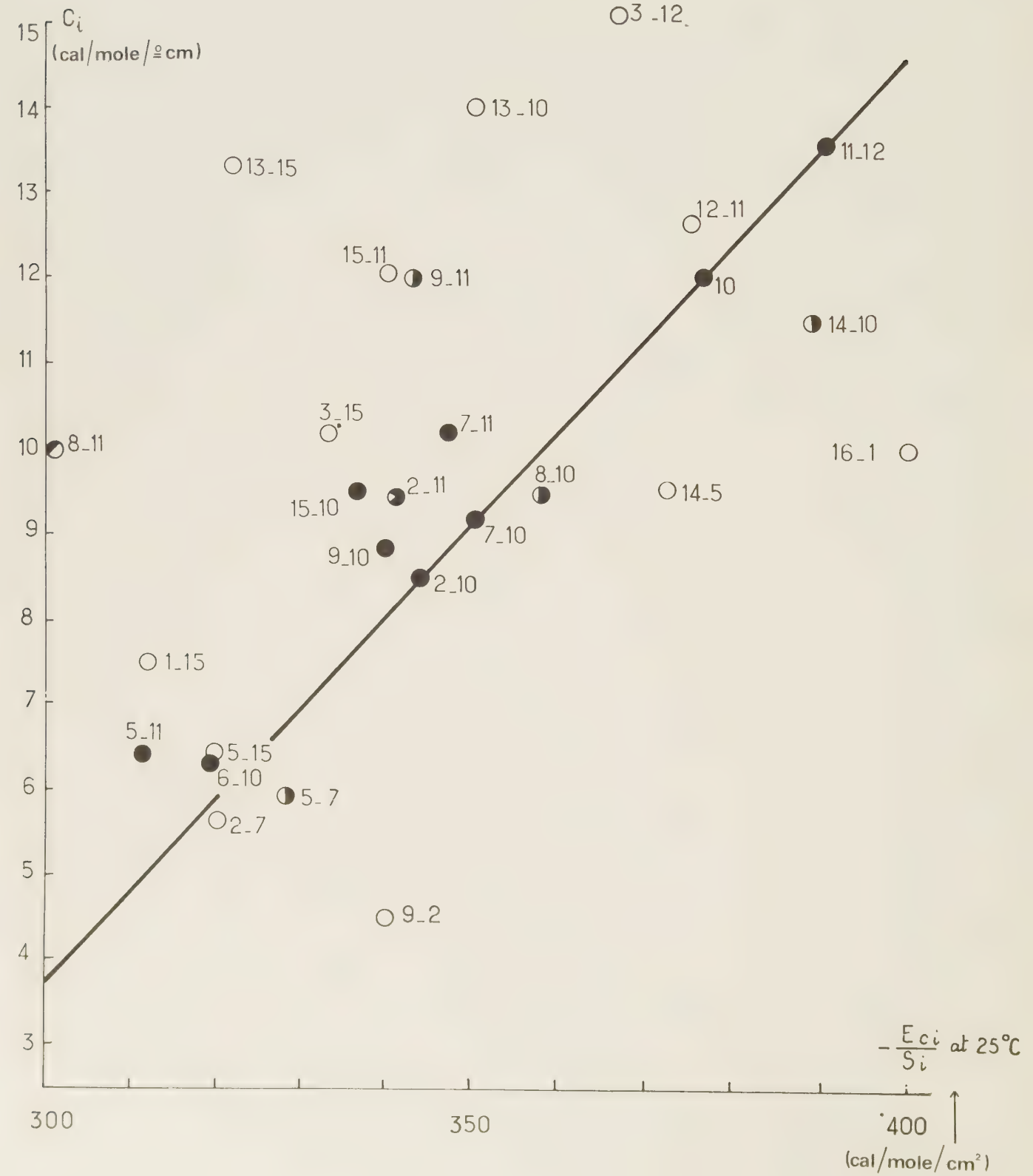
Système	Nbre de points			Modèle à 2 paramètres				4 paramètres ajustés				NRTL 4 paramètres			
	P	y	H	$100 \frac{\Delta P}{P}$	$100 \Delta y$	ΔH (cal/mole)	$100 \Delta g^E / g_{exp}$	$100 \frac{\Delta P}{P}$	$100 \Delta y$	ΔH (cal/mole)	$100 \Delta g^E / g_{exp}$	$100 \frac{\Delta P}{P}$	$100 \Delta y$	ΔH (cal/mole)	$100 \Delta g^E / g_{exp}$
Toluène - Ethylbenzène	5	0	20	0,18	-	0,60	-	0,35	-	0,55	-	0,14	-	0,25	-
CycloHexane - nHexane	48	48	63	0,26	0,32	1,95	10	0,26	0,32	0,35	10	0,25	0,32	0,40	20
CycloHexane - 2-4 Dimethylpentane	17	0	5	0,24	-	2,85	-	0,24	-	2,20	-	0,23	-	1,80	-
CycloHexane - Isooctane	27	27	12	0,07	0,23	1,50	15	0,09	0,22	0,75	15	0,09	0,22	0,30	15
CycloHexane - nHeptane	22	0	22	0,23	-	3,45	-	0,21	-	3,05	-	0,41	-	6,00	-
nHexane - nHeptane	27	27	12	0,67	-	1,20	-	0,66	-	1,15	-	0,67	-	1,20	-
nHexane - Chlorobenzène	29	29	0	1,5	0,72	-	2	0,32	0,23	-	2	0,29	0,23	-	2
nHexane - Chloroforme	27	27	0	0,28	0,34	-	1	0,26	0,23	-	1	0,27	0,28	-	10
nOctane - Ethylbenzène	28	28	9	0,32	0,75	3,55	15	0,33	0,77	2,40	15	0,42	0,68	2,70	14
Ccl ₄ - cycloHexane	49	49	71	0,38	0,50	0,60	10	0,36	0,48	0,95	10	0,39	0,53	0,65	12
Ccl ₄ - cycloPentane	32	32	77	0,41	0,43	0,95	30	0,26	0,55	0,35	30	0,28	0,49	1,00	30
Ccl ₄ - nHeptane	18	18	14	0,24	0,50	2,00	25	0,44	0,46	1,05	25	0,27	0,37	1,10	20
Ccl ₄ - Isooctane	18	18	0	0,30	0,56	-	20	0,29	0,53	-	15	0,38	0,48	-	10
Ccl ₄ - nHexane	18	18	13	0,35	0,45	1,30	1	0,19	0,43	1,10	1	0,22	0,36	1,00	1
Ccl ₄ - Chloroforme	71	71	0	0,22	0,21	-	1	0,24	0,19	-	1	0,21	0,20	-	1
Ccl ₄ - Octène 1	18	18	0	0,41	0,51	-	50	0,23	0,41	-	50	0,33	0,32	-	40
Ccl ₄ - Methylcyclohexane	18	18	0	0,29	0,39	-	50	0,16	0,27	-	50	0,24	0,25	-	50
Ccl ₄ - nOctane	18	18	0	0,33	0,52	-	100	0,34	0,52	-	100	0,26	0,35	-	50
Ccl ₄ - Ethylbenzène	18	18	0	0,88	0,64	-	70	0,61	0,50	-	50	0,40	0,26	-	50
nHeptane - Chloroforme	10	10	10	0,89	0,63	9,00	5	0,87	0,49	1,10	5	0,74	0,69	-	5
Octène 1 - Ethylbenzène	16	16	0	0,36	0,68	-	10	-	-	-	10	0,30	0,59	-	10
nHeptane - Methylcyclohexane	19	19	8	0,31	0,35	0,45	50	0,32	0,34	0,35	50	1,30	0,36	11,0	70
Isooctane - Methylcyclohexane	11	11	0	0,26	0,68	-	10	-	-	-	10	1,0	0,95	-	80

TABEAU II (suite et fin)

CORRELATION ENTRE VOLUME DE VAN DER WALLS
ET SURFACE D'INTERACTION S_i .



CORRELATION ENTRE LE PARAMETRE C
ET LA DENSITE SUPERFICIELLE D'ENERGIE COHESIVE



L'alignement des points est sensiblement vérifié pour le benzène, le nheptane, le cyclohexane, le toluène, corps dont les mélanges ont été étudiés par de nombreux auteurs et pour lesquels il existe des données sûres.

Les droites tracées sur les Figures 1 et 2 l'ont été en tenant compte de la confiance accordée aux points représentatifs des corps purs. Elles permettent d'obtenir des valeurs de C_i et A_i des corps pour lesquels il existe peu de données expérimentales.

Les valeurs relevées sur ces droites permettent la représentation des données de tous les mélanges binaires étudiés avec une bonne précision en effectuant l'ajustement des deux paramètres k_{ij} et k_{ij}^T . Les valeurs correspondantes de k_{ij} et k_{ij}^T sont données dans l'annexe III. Pour chaque système le Tableau I fournit les grandeurs nécessaires au calcul des valeurs corrélées des paramètres C_i et A_i et les valeurs de ces paramètres fournies par les corrélations proposées.

La précision obtenue dans les ajustements de 2 paramètres est donnée dans le Tableau II. Elle est comparée à la précision obtenue dans les ajustements de 4 paramètres et à la précision obtenue à l'aide du modèle NRTL B à 4 paramètres.

Dans ce tableau, $\frac{\Delta P}{P}$ est l'écart quadratique moyen sur la pression en valeur relative, Δy l'écart quadratique moyen sur la fraction molaire en phase vapeur en valeur absolue, l'équilibre liquide-vapeur étant calculé à température et composition en phase liquide données. Δh est l'écart en valeur absolue sur l'enthalpie de mélange en calories par mole à température et composition fixée.

$\Delta g^E/g^E$ est l'écart relatif moyen sur g^E calculé au voisinage de $x = 0,5$ sur tous les isothermes et les isobares représentés dans chaque système.

Les écarts sont calculés entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales des variables.

Pour tous les mélanges Δg^E est de l'ordre de 1 à 5 calories par moles. L'erreur relative sur g^E est importante lorsque le mélange est proche de l'idéalité (g^E de l'ordre de 10 cal/mole). Pour les mélanges fortement non idéaux, la représentation de g^E est bonne.

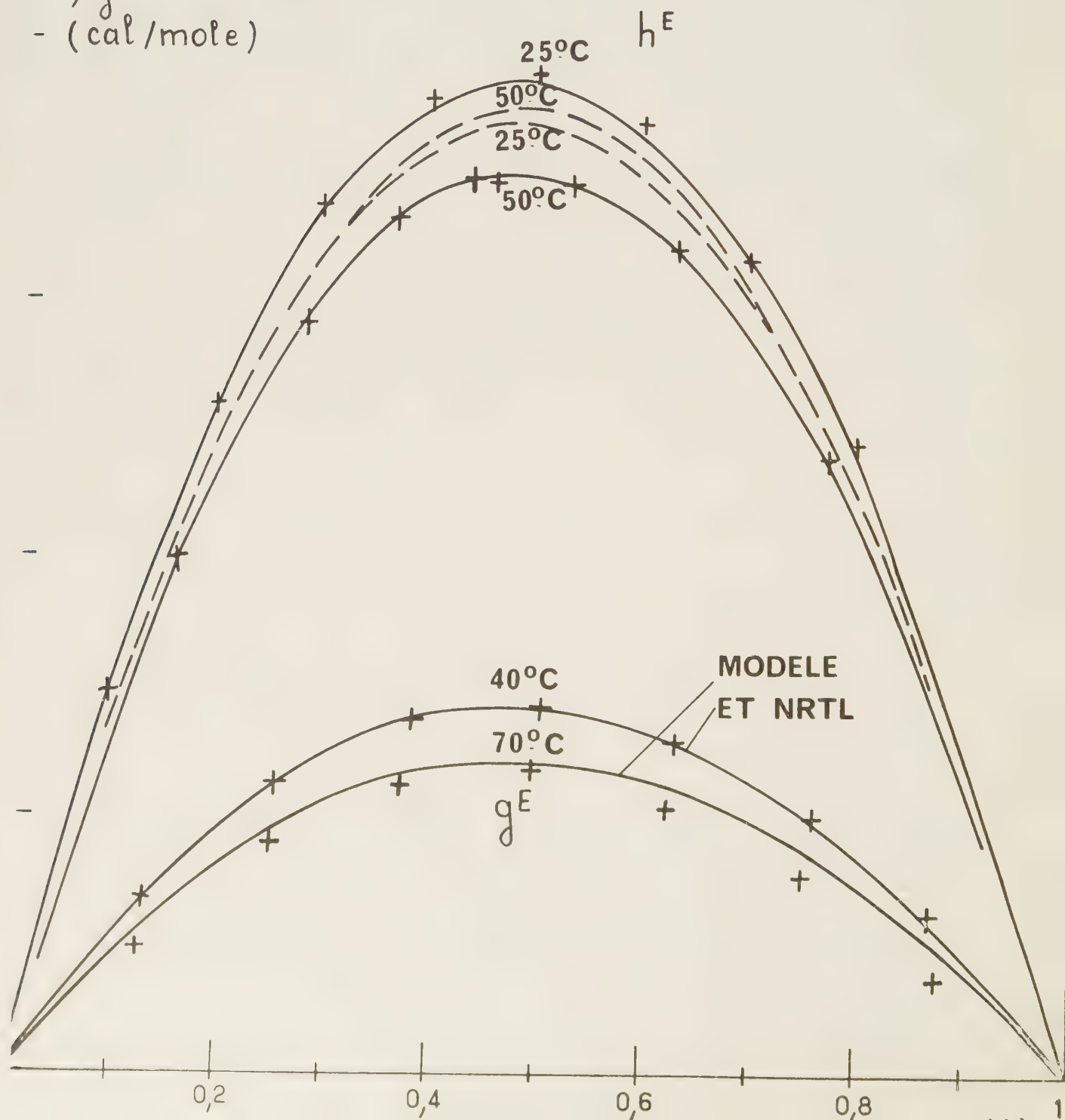
La Figure 3 montre la représentation de données isothermes de g^E et h^E à plusieurs températures par le nouveau modèle et le modèle NRTL à 4 paramètres. Ces données font partie d'un ensemble complet comprenant des isobares à 760 mm Hg. Les données de Susarev ne sont représentées par aucun modèle et semblent en contradiction avec celles de Scatchard. Le modèle NRTL ne restitue pas aussi bien la variation de h^E avec la température.

78
Représentation d'un ensemble de données isothermes
Système cyclohexane (1) - Benzène (2)

Données expérimentales	+	Paramètres	$C_1 = 9,18$
g^E 40°C	SCATCHARD		$A_1 = 0,082$
70°C	SUSAREV		$C_2 = 12$
h^E 25°C	RIDGWAY		$A_2 = 0$
50°C	LUNBERG		$k_{12}^0 = 0,039$
			$k_{12}^T = -0,00775$

Résultats calculés: NRTL -----

g^E, h^E
- (cal/mole) Modèle à 4 paramètres ———



2.4. CONCLUSION

La construction d'un modèle thermodynamique basé sur l'analyse des phénomènes auxquels sont attribuées les grandeurs d'excès g^E et h^E a permis d'obtenir une représentation acceptable de ces grandeurs à l'aide de paramètres ayant un sens physique.

On n'a pas obtenu d'amélioration sensible dans la précision de la représentation. Celle-ci dépend, semble-t-il, en grande partie du nombre de paramètres ajustés et elle est limitée par l'incertitude expérimentale.

L'essai de détermination de paramètres caractéristiques des corps purs n'a donné de résultats satisfaisants que sur quelques corps quand ils sont déterminés à partir de mélanges dont les grandeurs d'excès sont connues avec précision. Le résultat obtenu dépend du choix de l'équation de tension de vapeur des corps purs. Cette équation doit être la même pour chaque corps dans tous les mélanges. Pour les hydrocarbures on a utilisé l'équation d'Antoine proposée par l'API.

En l'absence de mesures très précises ou nombreuses, l'utilisation des corrélations proposées permet de déterminer les valeurs des paramètres caractéristiques des corps purs. Les deux paramètres k_{ij}^o et k_{ij}^T sont ajustés pour représenter les données expérimentales.

La précision de la représentation obtenue demeure en général satisfaisante.

CONCLUSION GENERALE

L'étude des propriétés d'excès des mélanges a pu être abordée sous ses deux aspects théorique et expérimental.

L'utilisation de la thermodynamique statistique pour l'étude des interactions de molécules de tailles différentes a permis la mise au point d'un modèle thermodynamique capable de représenter la variation de l'enthalpie libre d'excès et de l'enthalpie d'excès de mélanges de molécules de tailles différentes sans association, dans un large domaine de température.

La précision obtenue dans la représentation des grandeurs d'excès g^E et h^E dépend du nombre de paramètres mis en oeuvre. La théorie a permis l'obtention d'une précision comparable à celle de modèles empiriques ou semi-empiriques, avec un nombre de paramètres inférieur, les paramètres caractérisant les propriétés des corps purs étant calculés a priori au moyen de corrélations.

La réduction du nombre des paramètres permet une réduction de l'information expérimentale nécessaire à leur détermination.

Une amélioration de la représentation de l'enthalpie d'excès des mélanges a pu être obtenue lorsque celle-ci est donnée dans un large domaine de température. Le modèle fournit une variation de cette grandeur, en fonction de la température, plus adéquate que celle résultant d'une simple linéarisation des paramètres en fonction de la température.

Le calcul de l'enthalpie libre d'excès et de l'enthalpie d'excès des mélanges à n constituants se fait à partir des paramètres déterminés sur les mélanges binaires par une règle de pondération introduite par la théorie, ne nécessitant pas la détermination de paramètres supplémentaires.

La détermination par ajustement de paramètres caractéristiques des corps purs, dont la valeur serait indépendante du mélange considéré, est rendue difficile par l'imprécision des mesures qui résulte d'écarts systématiques sur les compositions mesurées par les différents auteurs.

Ce genre d'erreur a pu être mis en évidence sur l'enthalpie d'excès du mélange benzène-tétrachlorure de carbone, au cours de l'étude expérimentale.

Cette remarque a trouvé son application dans l'étude expérimentale des fonctions d'excès des mélanges contenant le benzène, le n -heptane, la mono-ethanolamine et la N -Méthyl Pyrrolidone. Les mesures ont été obtenues par différentes techniques et on a vérifié avec soin la compatibilité des résultats.

La mise au point d'une technique rapide de détermination des chaleurs de mélange par microcalorimétrie à débits a permis de faire un grand nombre de déterminations de ce type et de limiter le nombre des mesures d'équilibre liquide-vapeur par la méthode statique, technique plus difficile à mettre en oeuvre.

Des mesures d'enthalpie libre d'excès à des températures plus élevées seront nécessaires sur ces mélanges pour permettre une application des résultats au calcul d'installations de distillation extractive.

ANNEXE I

CALCUL DES PROPRIETES DES MELANGES BINAIRES

Les expressions des grandeurs nécessaires à la représentation d'un mélange binaire sont déduites simplement du modèle pour un mélange à n constituants.

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{z}{2} \left[\frac{x_1}{\alpha_{10}} \ln \frac{\bar{n}_{11}}{n_{11}^*} + \frac{x_2}{\alpha_{20}} \ln \frac{\bar{n}_{22}}{n_{22}^*} \right] \quad (1)$$

coefficients d'activité

$$\gamma_1 = \left(\frac{\bar{n}_{11}}{n_{11}^*} \right)^{\frac{z}{2\alpha_{10}}} \quad (2)$$

$$\gamma_2 = \left(\frac{\bar{n}_{22}}{n_{22}^*} \right)^{\frac{z}{2\alpha_{20}}} \quad (3)$$

Nombre des voisins dans le mélange aléatoire.

$$n_{11}^* = \frac{z}{1 + (y_{21}^*)} \alpha_{20} \quad (4) \quad n_{22}^* = \frac{z}{1 + (y_{12}^*)} \alpha_{10} \quad (5)$$

$$n_{21}^* = \frac{\alpha_{21} z (y_{21}^*)^{\alpha_{20}}}{1 + (y_{21}^*)^{\alpha_{20}}} \quad (6) \quad n_{12}^* = \frac{\alpha_{12} z (y_{12}^*)^{\alpha_{10}}}{1 + (y_{12}^*)^{\alpha_{10}}} \quad (7)$$

$$y_{12}^* = \frac{1}{y_{21}^*} \quad (8)$$

Nombre des voisins dans le mélange non aléatoire

$$\bar{n}_{11} = \frac{z}{1 + (\bar{Y}_{21})^{\alpha_{20}}} G_{21} \quad (9) \quad \bar{n}_{22} = \frac{z}{1 + (Y_{12})^{\alpha_{10}}} G_{12} \quad (10)$$

$$\bar{n}_{21} = \frac{\alpha_{21} z (\bar{y}_{21})^{\alpha_{20}} G_{21}}{1 + (\bar{y}_{21})^{\alpha_{20}} G_{21}} \quad (11)$$

$$\bar{n}_{12} = \frac{\alpha_{12} z (\bar{y}_{12})^{\alpha_{10}} G_{12}}{1 + (\bar{y}_{12})^{\alpha_{10}} G_{12}} \quad (12)$$

où

$$G_{21} = \exp \left(- \frac{\alpha_{20} \epsilon_{12} - \alpha_{10} \epsilon_{11}}{RT} \right) \quad (13)$$

$$G_{12} = \exp \left(- \frac{\alpha_{10} \epsilon_{12} - \alpha_{20} \epsilon_{22}}{RT} \right) \quad (14)$$

$$\bar{y}_{12} = \frac{1}{\bar{y}_{21}} \quad (15)$$

Les valeurs α_{10} et α_{20} sont déterminées par

$$\alpha_{10} = \frac{S_0}{S_1} \quad (16)$$

$$\alpha_{20} = \frac{S_0}{S_2} \quad (17)$$

S_1 et S_2 étant des nombres proportionnels aux surfaces des molécules.
 S_0 est égal au plus grand des deux nombres S_1 et S_2 .

$\bar{y}_{21}$ et y_{21}^* sont déterminés comme racines des équations

$$x_2 \bar{n}_{12} = x_1 \bar{n}_{21} \quad (18)$$

$$x_2 n_{12}^* = x_1 n_{21}^* \quad (19)$$

L'enthalpie d'excès est donnée par

$$h^E = \frac{1}{2} x_1 \bar{n}_{21} \left[2 \left(\epsilon_{12} - T \frac{\partial \epsilon_{12}}{\partial T} \right) - \frac{\alpha_{10}}{\alpha_{20}} \left(\epsilon_{11} - T \frac{\partial \epsilon_{11}}{\partial T} \right) - \frac{\alpha_{20}}{\alpha_{10}} \left(\epsilon_{22} - T \frac{\partial \epsilon_{22}}{\partial T} \right) \right] \quad (20)$$

CALCUL DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE A DILUTION INFINIE

Lorsque x_1 tend vers 1, $\bar{n}_{12}$ tend vers $\alpha_{12} z$, et $\bar{n}_{21}$ tend vers 0. Ceci n'est possible que si $(\bar{y}_{21})^{\alpha_{20}}$ tend vers 0. On obtient un équivalent de $\bar{n}_{21}$ à l'aide de la formule (11).

$$\bar{n}_{21} \sim \alpha_{21} \cdot z \cdot (\bar{y}_{21})^{\alpha_{20}} \cdot G_{21} \quad (21)$$

La relation (18) conduit à :

$$(\bar{y}_{21})^{\alpha_{20}} \sim \frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{1}{\alpha_{21}^2} \cdot \frac{1}{G_{21}} \quad (22)$$

de même

$$(y_{21}^*)^{\alpha_{20}} \sim \frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{1}{\alpha_{21}^2} \quad (23)$$

$\bar{y}_{12}$ et y_{12}^* sont des infiniment grands. Un équivalent de $\frac{\bar{n}_{22}}{n_{22}^*}$ est :

$$\frac{\bar{n}_{22}}{n_{22}^*} \sim \left(\frac{y_{12}^*}{\bar{y}_{12}} \right)^{\alpha_{10}} \cdot \frac{1}{G_{12}} \quad (24)$$

soit

$$\frac{\bar{n}_{22}}{n_{22}^*} \sim \left(\frac{1}{G_{21}} \right)^{\frac{\alpha_{10}}{\alpha_{20}}} \cdot \frac{1}{G_{12}} \quad (25)$$

d'où l'expression de γ_2^∞

$$\text{Ln } \gamma_2^\infty = \frac{z}{2} \cdot \frac{\alpha_{10}}{\alpha_{20}} \cdot \frac{2\epsilon_{12} - \frac{\alpha_{10}}{\alpha_{20}} \epsilon_{11} - \frac{\alpha_{20}}{\alpha_{10}} \epsilon_{22}}{RT} \quad (26)$$

de même

$$\text{Ln } \gamma_1^\infty = \frac{z}{2} \cdot \frac{\alpha_{20}}{\alpha_{10}} \cdot \frac{2\epsilon_{12} - \frac{\alpha_{10}}{\alpha_{20}} \epsilon_{11} - \frac{\alpha_{20}}{\alpha_{10}} \epsilon_{22}}{RT} \quad (27)$$

COMPARAISON AVEC LA THEORIE QUASICHIMIQUE

Le modèle proposé se réduit à la théorie quasichimique de Guggenheim, dans le cas d'un mélange de 2 constituants de même taille. Les formules (11), (12), (13), (14), (15), (18) définissant la répartition non aléatoire des molécules, s'appliquent avec $\alpha_{21} = \alpha_{20} = \alpha_{10} = 1$

Le nombre de paires (1-2), noté ici $N_1 \bar{n}_{21}$ ou $N_2 \bar{n}_{12}$, s'écrit dans la référence (7) $z\bar{x}$.

$$z\bar{x} = N_2 \bar{n}_{12} \quad (28)$$

La relation (28) s'écrit, compte-tenu de (12) :

$$z\bar{x} = N_2 \cdot \frac{z \bar{y}_{12} G_{12}}{1 + \bar{y}_{12} G_{12}} \quad (29)$$

$\bar{y}_{12}$ peut être remplacé par son expression tirée de (29) dans le modèle proposé ici.

$$\bar{y}_{12} = \frac{\bar{x}}{(N_2 - \bar{x}) G_{12}} \quad (30)$$

La substitution de la relation (15) dans la relation (18) conduit à :

$$N_1 \frac{G_{21}}{\bar{y}_{12} + G_{21}} = N_2 \frac{\bar{y}_{12} G_{12}}{1 + \bar{y}_{12} G_{12}} \quad (31)$$

La relation (31) peut être écrite en introduisant la variable $\bar{x}$ au moyen de (30)

$$N_1 G_{21} \left[1 + \frac{\bar{x}}{N_2 - \bar{x}} \right] = N_2 \frac{\bar{x}}{N_2 - \bar{x}} \left[\frac{\bar{x}}{(N_2 - \bar{x})} G_{12} + G_{21} \right] \quad (32)$$

La relation (32) se réduit à

$$(N_1 - \bar{x})(N_2 - \bar{x}) = \frac{\bar{x}^2}{G_{12} G_{21}} \quad (33)$$

Si l'on note que

$$G_{12} \cdot G_{21} = \exp \left(- \frac{2\epsilon_{12} - \epsilon_{11} - \epsilon_{22}}{RT} \right) = \exp - \frac{2w}{zkT} \quad (34)$$

où w est l'énergie d'échange définie par Guggenheim, on constate que l'équation (33) n'est autre que l'équation (4-09-2) de la référence (7)

$$(N_1 - \bar{x})(N_2 - \bar{x}) = \eta^2 \bar{x}^2$$

ANNEXE II

MODELES DERIVES DU MODELE THEORIQUE

La résolution numérique des équations (18) et (19) de l'annexe I augmentant considérablement le temps de calcul nécessaire à l'ajustement des paramètres du modèle, on a cherché des expressions algébriques, solutions approchées de ces équations.

Le calcul des coefficients d'activité doit être fait en tenant compte de cette expression empirique.

Les expressions choisies doivent satisfaire aux conditions suivantes :

$$\bar{y}_{21} = \frac{1}{\bar{y}_{12}} \quad (1) \quad y_{21}^* = \frac{1}{y_{12}^*} \quad (2)$$

Pour toute valeur de x .

Quand x_1 tend vers 1, $\bar{y}_{21}$ et y_{21}^* sont des infiniment petits.

$$y_{21}^* \alpha_{20}^2 \sim \frac{x_2}{x_1} \frac{\alpha_{10}^2}{\alpha_{20}^2} \quad (3)$$

$$\bar{y}_{21} \alpha_{20}^2 \sim \frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{\alpha_{10}^2}{\alpha_{20}^2} \cdot \frac{1}{G_{21}} \quad (4)$$

de même quand x_2 tend vers 1, $\bar{y}_{12}$ et y_{12}^* sont des infiniment petits.

$$y_{12}^* \alpha_{10}^2 \sim \frac{x_1}{x_2} \frac{\alpha_{20}^2}{\alpha_{10}^2} \quad (5)$$

$$\bar{y}_{12}^{\alpha_{10}} \sim \frac{x_1}{x_2} \cdot \frac{\alpha_{20}^2}{\alpha_{10}^2} \cdot \frac{1}{G_{12}} \quad (6)$$

Il est souhaitable que les expressions empiriques choisies assurent un ajustement rapide des paramètres.

1er EXEMPLE

L'expression (7)
$$y_{21}^E = \frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{\alpha_{10}^2}{\alpha_{20}^2}$$

a été choisie pour fournir la valeur de y_{21}^* et $\bar{y}_{21}$.

Bien qu'elle ne satisfasse pas aux conditions, aux limites, exposées plus haut, cette expression permet un ajustement rapide des paramètres et une précision satisfaisante des représentations.

Le calcul des coefficients d'activité par dérivation de l'enthalpie libre conduit à

$$\begin{aligned} \text{Ln } \gamma_1 &= \frac{z}{2 \alpha_{10}} \cdot \text{Ln } \frac{\bar{n}_{11}}{n_{11}^*} \\ &+ \frac{1}{2} \left(\bar{n}_{21} - n_{21}^* \right) - \frac{1}{2} \frac{x_2}{x_1} \cdot \left(\bar{n}_{12} - n_{12}^* \right) \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \text{Ln } \gamma_2 &= \frac{z}{2 \alpha_{20}} \cdot \text{Ln } \frac{\bar{n}_{22}}{n_{22}^*} \\ &+ \frac{1}{2} \left(\bar{n}_{12} - n_{12}^* \right) - \frac{1}{2} \cdot \frac{x_1}{x_2} \left(\bar{n}_{21} - n_{21}^* \right) \end{aligned} \quad (9)$$

Ce sont des expressions analogues à celles fournies par l'équation NRTL et l'équation de Wilson.

L'expression de l'enthalpie est

$$h^E = \frac{1}{2} x_1 \bar{n}_{21} \left(\epsilon_{12}^\circ - \frac{\alpha_{10}}{\alpha_{20}} \epsilon_{11}^\circ \right) + \frac{1}{2} x_2 \bar{n}_{12} \left(\epsilon_{12}^\circ - \frac{\alpha_{20}}{\alpha_{10}} \epsilon_{22}^\circ \right) \quad (10)$$

où $\epsilon^\circ = \epsilon - T \cdot \frac{\partial \epsilon}{\partial T}$

Il n'est pas correct de ramener h^E à l'expression

$$h^E = \frac{1}{2} x_1 \bar{n}_{21} \left(2 \epsilon_{12}^\circ - \frac{\alpha_{10}}{\alpha_{20}} \epsilon_{11}^\circ - \frac{\alpha_{20}}{\alpha_{10}} \epsilon_{22}^\circ \right) \quad (11)$$

car l'égalité

$$x_1 \bar{n}_{21} = x_2 \bar{n}_{12} \quad (12)$$

n'est pas satisfaite avec une précision suffisante. Les coefficients d'activité à dilution infinie n'ont plus leur limite théorique car l'expression choisie pour y_{21}^E ne satisfait pas aux conditions aux limites en x .

La Figure 1 montre les variations de $\bar{y}_{12}$, y_{12}^* et y_{12}^E , la valeur empirique.

L'utilisation des relations (7), (8), (9), (10) ne permet pas d'obtenir une bonne représentation des données expérimentales.

Les résultats des ajustements obtenus de cette manière sont donnés dans les tableaux I et II.

Les surfaces ont été prises égales aux volumes molaires liquides à la puissance $2/3$. Le paramètre A_i a donc été pris nul pour tous les corps.

2ème EXEMPLE

Les expressions

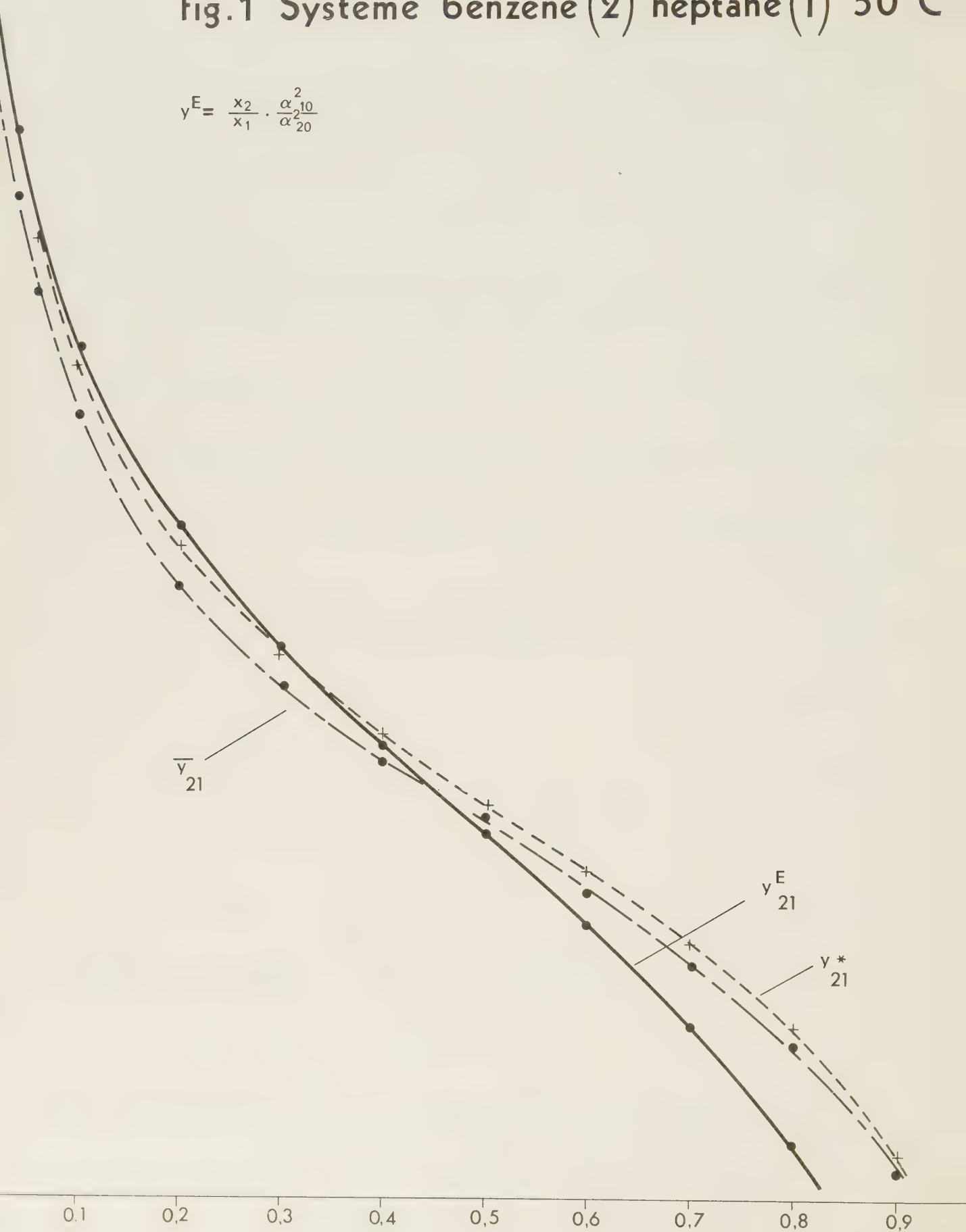
$$y_{21}^* = \left(\frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{\alpha_{10}^2}{\alpha_{20}^2} \right) \left(\frac{x_1}{\alpha_{20}} + \frac{x_2}{\alpha_{10}} \right) \quad (13)$$

$$\bar{y}_{21} = \left(\frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{\alpha_{10}^2}{\alpha_{20}^2} \right) \left(\frac{x_1}{\alpha_{20}} + \frac{x_2}{\alpha_{10}} \right) \cdot \frac{\frac{G_{12}}{\frac{x_1}{\alpha_{20}}}}{\frac{G_{21}}{\frac{x_2}{\alpha_{10}}}} \quad (14)$$

satisfont aux conditions (1), (2), (3), (4), (5), (6).

fig.1 Système benzène (2) heptane (1) 50°C

$$y^E = \frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{\alpha_{10}^2}{\alpha_{20}^2}$$



Nom	C
Benzène	12
Toluène	13,238
nHeptane	5,564
CycloHexane	9,276
CycloPentane	8,656
MethylcycloPentane	8,649
Tetrachlorure de carbone	11,511
nHexane	4,930
Isooctane	4,457
MethylcycloHexane	8,456
2-4 DimethylPentane	3,765
ChloroBenzène	15,731
Chloroforme	11,497
nOctane	9,961
Octène 1	6,377
Ethyl Benzène	13,900

TABEAU I Valeurs des paramètres énergétiques caractéristiques des corps purs

Systèmes	Nbres de points			3 paramètres ajustés			4 paramètres		
	P	Y	H	100ΔP/ _P	100ΔY	ΔH/ ₅	100ΔP/ _P	100ΔY	ΔH/ ₅
Benzène - CycloHexane	82	82	32	0,355	0,343	0,410	0,330	0,310	1,630
Benzène - nHeptane	165	146	21	0,602	0,652	0,743	0,374	0,489	0,572
Benzène - Toluène	14	14	30	0,299	0,270	0,025	0,296	0,281	0,052
Benzène - cycloPentane	32	32	0	0,410	0,270	0,000	0,330	0,230	0,000
Benzène - Methylcyclo Pentane	22	15	0	0,380	0,200	0,000	0,390	0,190	0,000
Benzène - Tethachlorure	48	48	52	0,302	0,218	0,089	0,328	0,283	0,065
Benzène - nHexane	70	70	11	0,304	0,330	0,997	0,266	0,361	0,543
Benzène - Chloroforme	44	44	6	0,608	0,613	0,154	0,628	0,551	0,050
Benzène - Isooctane	58	58	16	1,910	1,690	0,240	0,427	0,406	0,280
Benzène - ChloroBenzène	13	0	4	0,435	0,000	0,018	3,310	0,000	0,670
Benzène - 24 Dimethyl Pentane	20	20	0	0,444	0,661	0,000	0,500	0,780	0,000
Benzène - MethylcycloHexane	29	29	0	0,150	0,320	0,000	0,170	0,340	0,000
Toluène - Isooctane	18	18	7	0,370	0,390	1,460	0,281	0,275	1,216
Toluène - MethylcycloHexane	32	32	0	0,739	0,988	0,000	0,583	0,990	0,000
Toluène - Tetrachlorure	18	18	6	0,200	0,680	0,110	0,285	0,543	0,126
Toluène - cycloHexane	31	31	12	0,443	0,361	0,604	0,298	0,336	0,544
Toluène - MethylcycloPentane	27	27	00	0,390	0,280	0,000	0,390	0,280	0,000
Toluène - nHeptane	59	57	21	0,189	0,213	0,395	0,158	0,169	0,769
Toluène - nHexane	93	93	7	1,390	0,690	1,300	1,009	0,554	0,698
Toluène - EthylBenzène	5	0	20	0,140	0,000	0,106	0,149	0,000	0,126
CycloHexane - nHexane	16	16	18	0,197	0,330	0,169	0,210	0,358	0,156
CycloHexane - 2-4 Diméthyl P.	17	0	5	0,310	0,000	0,609	0,226	0,000	0,362
CycloHexane - Isooctane	27	27	12	0,477	0,434	0,259	0,096	0,217	0,065
CycloHexane - nHeptane	20	0	22	0,222	0,000	0,650	0,407	0,000	1,167

TABLEAU II Modèle empirique

Systèmes	Nbre de points			Précision 3 paramètres ajustés			NRTL 4 paramètres		
	P	Y	H	100ΔP/P	100 ΔY	ΔH/5	100 ΔP	100 ΔY	ΔH/5
nHexane - nHeptane	69	15	4	1,080	1,040	0,431	0,948	1,210	0,196
nOctane - EthylBenzène	28	28	9	0,340	0,732	1,130	0,422	0,682	0,529
Ccl ₄ - cycloHexane	49	49	71	0,436	0,637	0,193	0,381	0,594	0,134
Ccl ₄ - cycloPentane	32	32	77	0,275	0,552	0,113	0,282	0,498	0,208
Ccl ₄ - nHeptane	18	18	0	0,203	0,257	0,000	0,333	0,303	0,000
Ccl ₄ - Isooctane	18	18	0	0,323	0,479	0,000	0,381	0,482	0,000
Ccl ₄ - nHexane	18	18	0	0,222	0,345	0,000	0,220	0,310	0,000
Ccl ₄ - Chloroforme	71	71	14	0,297	0,337	0,690	0,340	0,360	0,130
Ccl ₄ - Octène 1	18	18	0	0,259	0,360	0,000	0,230	0,210	0,000
Ccl ₄ - Methylcyclo hexane	18	18	0	0,126	0,137	0,000	0,161	0,135	0,000
Ccl ₄ - nOctane	18	18	0	0,332	0,292	0,000	0,290	0,260	0,000
Ccl ₄ - EthylBenzène	18	18	0	0,443	0,553	0,000	0,390	0,260	0,000
nHeptane Methylcyclo hexane	19	19	12	0,238	0,301	0,033	2,900	0,880	3,090

TABLEAU II (suite et fin)

Les figures (2) et (3) permettent de comparer les variations des expressions (13) et (14) avec les valeurs de y_{21}^* et $\bar{y}_{21}$ obtenues numériquement par résolution des équations. (courbes T).

$$x_1 \cdot n_{21}^* = x_2 \cdot n_{12}^*$$

$$x_1 \cdot \bar{n}_{21} = x_2 \cdot \bar{n}_{12}$$

bien que ces expressions soient plus appropriées que celles du 1er exemple, on observe des écarts de l'ordre de 0,1 sur les coefficients d'activité vers $x_1 = 0,5$ et des écarts de 9 calories sur l'enthalpie, dans le système Benzène Heptane, pour des valeurs fixées des paramètres.

Les expressions convenables pour les coefficients d'activité sont :

$$\begin{aligned} \text{Ln } \gamma_1 = \frac{z}{2\alpha_{10}} \text{Ln } \frac{\bar{n}_{11}}{n_{11}^*} + \frac{1}{2} \cdot (x_2 \cdot \bar{n}_{12} - x_1 \cdot \bar{n}_{21}) \cdot \frac{\partial \text{Ln } \bar{y}_{21}}{\partial x_1} \\ + \frac{1}{2} (x_1 \cdot n_{21}^* - x_2 \cdot n_{12}^*) \cdot \frac{\partial \text{Ln } y_{21}^*}{\partial x_1} \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \text{Ln } \gamma_2 = \frac{z}{2\alpha_{20}} \text{Ln } \frac{\bar{n}_{22}}{n_{22}^*} + \frac{1}{2} \cdot (x_1 \cdot \bar{n}_{21} - x_2 \cdot \bar{n}_{12}) \cdot \frac{\partial \text{Ln } \bar{y}_{12}}{\partial x_2} \\ + \frac{1}{2} \cdot (x_2 \cdot n_{12}^* - x_1 \cdot n_{21}^*) \cdot \frac{\partial \text{Ln } y_{12}^*}{\partial x_2} \end{aligned} \quad (16)$$

l'enthalpie d'excès doit être écrite :

$$\begin{aligned} h^E = \frac{1}{2} \cdot x_1 \cdot \bar{n}_{21} \left(\epsilon_{12}^\circ - \frac{\alpha_{10}}{\alpha_{20}} \epsilon_{11}^\circ \right) + \frac{1}{2} \cdot x_2 \cdot \bar{n}_{12} \left(\epsilon_{12}^\circ - \frac{\alpha_{20}}{\alpha_{10}} \epsilon_{22}^\circ \right) \\ - \frac{R}{2} \cdot \left(x_1 \cdot \bar{n}_{21} \cdot \frac{\partial \text{Ln } \bar{y}_{21}}{\partial \frac{1}{T}} + x_2 \cdot \bar{n}_{12} \cdot \frac{\partial \text{Ln } \bar{y}_{12}}{\partial \frac{1}{T}} \right) \end{aligned} \quad (17)$$

Ces expressions compliquées n'ont pas permis d'obtenir une bonne représentation des données expérimentales

fig.2 Système benzène (2) heptane (1) 50°C

$$y_{21}^* = \left(\frac{x_2}{x_1} \frac{\alpha_{10}^2}{\alpha_{20}^2} \right) \left(\frac{x_1}{\alpha_{20}} + \frac{x_2}{\alpha_{10}} \right)$$



fig.3 Systeme benzene (2) heptane (1) 50°C

$$\bar{v}_{21} = \left(\frac{x_2}{x_1} \frac{\alpha_{10}^2}{\alpha_{20}^2} \right) \left(\frac{x_1}{\alpha_{20}} + \frac{x_2}{\alpha_{10}} \right) * \frac{G_{12} \frac{x_2}{\alpha_{10}}}{G_{21} \frac{x_1}{\alpha_{20}}}$$



3ème EXEMPLE

Les expressions

$$y_{21}^{*E} = \frac{\left(\frac{x_1}{\alpha_{20}^2}\right)^{\frac{1}{\alpha_{20}}} + \left(\frac{x_2}{\alpha_{20}}\right)^{\frac{1}{\alpha_{10}}}}{\left(\frac{x_1}{\alpha_{10}^2}\right)^{\frac{1}{\alpha_{20}}} + \left(\frac{x_2}{\alpha_{10}}\right)^{\frac{1}{\alpha_{10}}}} \cdot \frac{x_2^{\frac{1}{\alpha_{20}}}}{x_1^{\frac{1}{\alpha_{10}}}}$$

et

$$\bar{y}_{21}^E = \frac{\left(\frac{x_1}{\alpha_{20}^2}\right)^{\frac{1}{\alpha_{20}}} + \left(\frac{x_2}{\alpha_{20}} G_{12}\right)^{\frac{1}{\alpha_{10}}}}{\left(\frac{x_1}{\alpha_{10}^2} G_{21}\right)^{\frac{1}{\alpha_{20}}} + \left(\frac{x_2}{\alpha_{10}^2}\right)^{\frac{1}{\alpha_{10}}}} \cdot \frac{x_2^{\frac{1}{\alpha_{20}}}}{x_1^{\frac{1}{\alpha_{10}}}}$$

dont les variations sont comparées avec les valeurs exactes des grandeurs y_{21}^* et $\bar{y}_{21}$ dans les figures (4) et (5), n'ont pas donné de meilleurs résultats en ce qui concerne la qualité de la représentation des données expérimentales. Dans ces figures T désigne la courbe théorique et E la courbe empirique.

CONCLUSION

L'utilisation de ces formules empiriques ne permet pas de tester la validité de la théorie qui est présentée car elles créent des écarts sur les grandeurs d'excès qui sont supérieurs à la précision que l'on cherche à atteindre.

Le modèle obtenu à l'aide du 1er exemple présente un comportement semblable à celui du modèle théorique et permet la fixation de paramètres caractéristiques des corps purs.

fig.4 Système benzène(2)heptane(1) 50°C

$$y_{21}^* = \frac{\left(\frac{x_1}{\alpha_{20}^2}\right)^{\frac{1}{\alpha_{20}}} + \left(\frac{x_2}{\alpha_{20}^2}\right)^{\frac{1}{\alpha_{10}}}}{\left(\frac{x_1}{\alpha_{10}^2}\right)^{\frac{1}{\alpha_{20}}} + \left(\frac{x_2}{\alpha_{10}^2}\right)^{\frac{1}{\alpha_{10}}}} \quad \frac{x_2 \frac{1}{\alpha_{20}}}{x_1 \frac{1}{\alpha_{10}}}$$

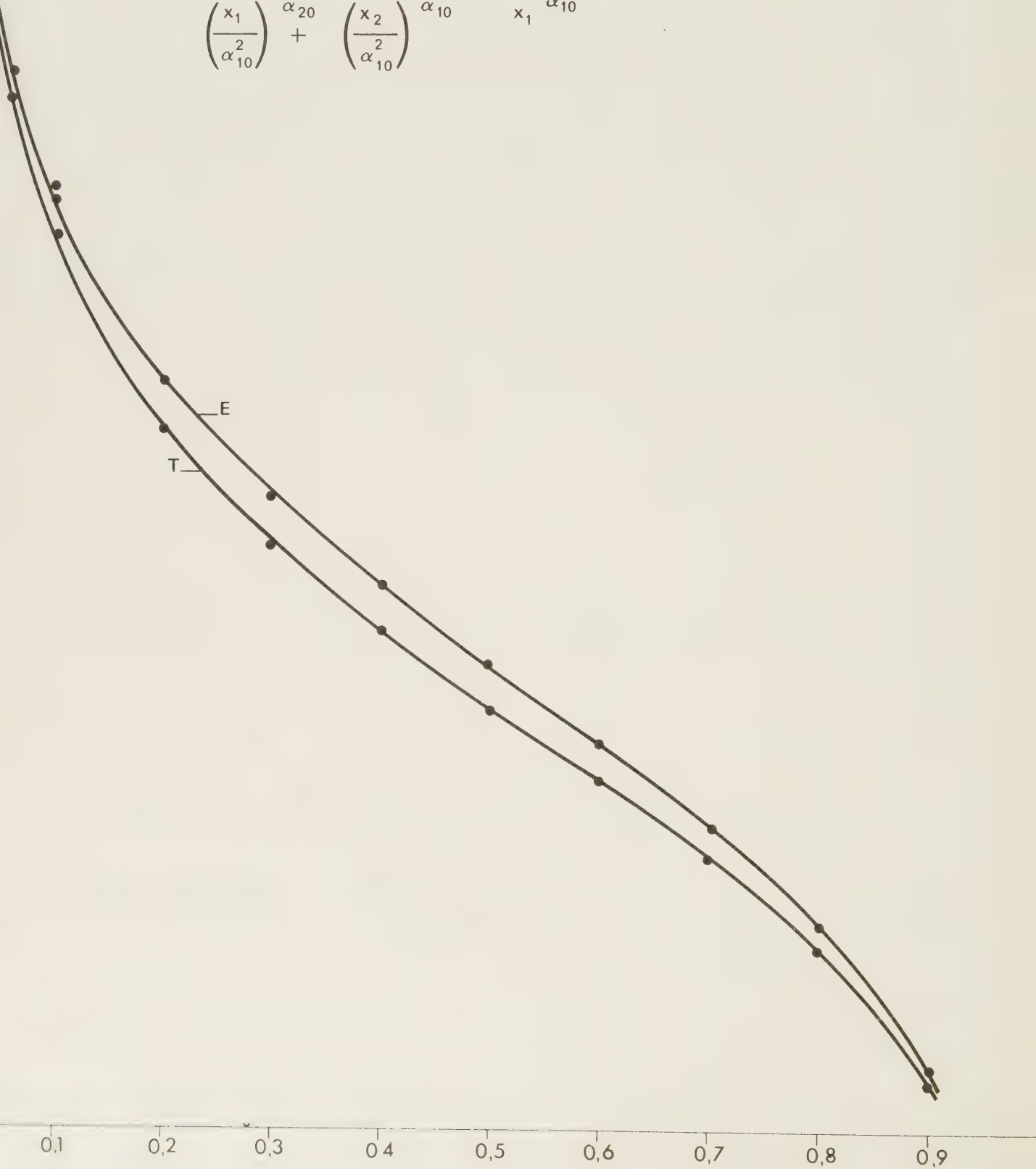
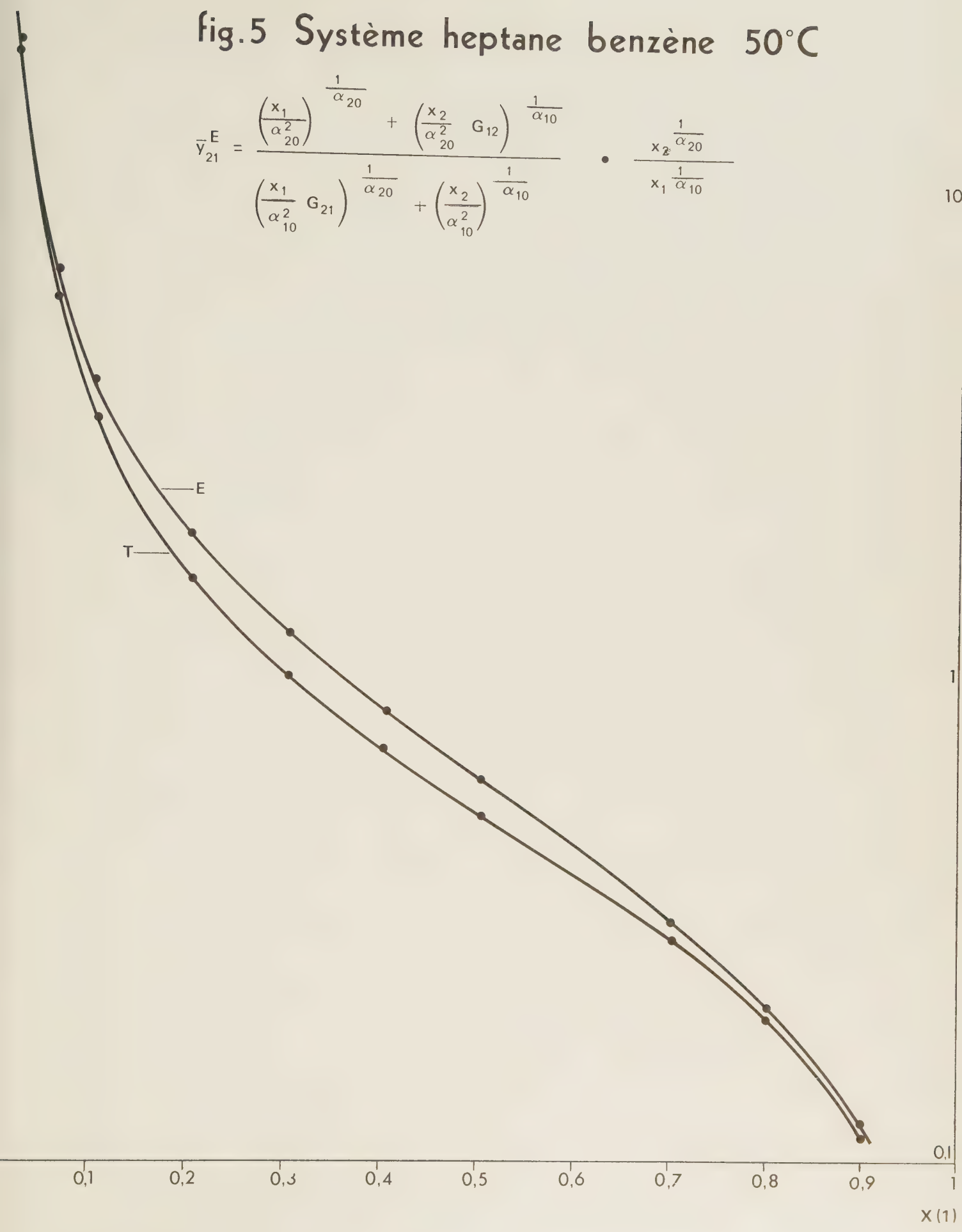


fig.5 Système heptane benzène 50°C

$$\bar{y}_{21}^E = \frac{\left(\frac{x_1}{\alpha_{20}^2}\right)^{\frac{1}{\alpha_{20}}} + \left(\frac{x_2}{\alpha_{20}^2} G_{12}\right)^{\frac{1}{\alpha_{10}}}}{\left(\frac{x_1}{\alpha_{10}^2} G_{21}\right)^{\frac{1}{\alpha_{20}}} + \left(\frac{x_2}{\alpha_{10}^2}\right)^{\frac{1}{\alpha_{10}}}} \cdot \frac{x_2^{\frac{1}{\alpha_{20}}}}{x_1^{\frac{1}{\alpha_{10}}}}$$



ANNEXE III

DESCRIPTION, REPRESENTATION ET BIBLIOGRAPHIE DES DONNEES

LISTE DES AUTEURS

- [1] AMAYA, K., Bul. Chem. Soc., Japan, p. 1271, (1961).
- [2] BATTINO, J. Phys. Chem. 70, 3408, (1966).
- [3] BISSEL, T.G., OKAFOR, G.E., WILLIAMSON, A.G.,
J. Chem. Thermo., 3, 393, (1971).
- [4] BOUBLIK, T., LAM, V.T., MURAKAMI, S., BENSON, G.C.,
J. Phys. Chem., 73, 2356, (1969).
- [5] BOUBLIK, T., Coll. Czech. Chem. Commun., 28, 1771, (1963).
- [6] BROMILEY, E.C., QUIGGLE, D., I.E.C. 25, 1136, (1963).
- [7] BROWN, I., EWALD, A.H., Austr. J. Sci. Res., A-3, 306,
(1950).
- [8] BROWN, C.P., MATHIESON, A.R., THYNNE, J.C.J.,
J. Chem. Soc., p. 4141, (1955).
- [9] BROWN, I., Austr. J. Sci. Res., A-5, 530, (1952).
- [10] CARR, A.D., KROPHALLER, H.W., J. Chem. Eng. Data
7, 26, (1962).
- [11] CHEESEMAN, G.H., WHITTAKER, A.M.B., Proc. Roy.
Soc. (London) A 212, 406, (1952).
- [12] CHEESMAN, J. Chem. Soc., p. 1230, (1955).
- [13] ELLIS, Trans. Inst. Chem. Eng., 30, p. 58, (1952).

- [14] EWING, M. B., MARSH, K. N., J. Chem. Thermo., 2, 351, (1970).
- [15] FOWLER, R. T., LIM, S. C., J. Appl. Chem. (London), 6, 74, (1956).
- [16] FREE, K. W., HUTCHINSON, H. P., J. Chem. Eng. Data 4, 193, (1959).
- [17] GOATES, J. R., SULLIVAN, R. J., OTT, J. B., J. Phys. Chem., 63, 589, (1959).
- [18] GRISWOLD, J., LUDWIG, E. E., I. E. C., 35, 117, (1943).
- [19] HARRIS, K. R., DUNLOP, P. J., J. Chem. Thermo., 2, 805, (1970).
- [20] HARRISON, J. M., BERG, L., I. E. C., 38, 117, (1946).
- [21] HEERTJES, P. M., Chem. Proc. Eng., 385, (1960).
- [22] HIPKIN, H., MYERS, H. S., I. E. C., 46, 2524, (1954).
- [23] JONES, H. K., Lu, B. C. Y. J. Chem. Eng. Data, 11, 488, (1966).
- [24] KUDRYAVTSEVA, L. S., SUSAREV, M. P., Zhur. Prikl. Khim., 36, 1231, (1963).
- [25] LESLIE, E. H., CARR, A. R., I. E. C., 17, 810, (1925).
- [26] LETCHER, T. L., BAYLES, J. W., J. Chem. Eng. Data, 16, 266, (1971).
- [27] LEWIS, G., JOHNSON, A. F., J. Chem. Eng. Data, 14, 484, (1969).
- [28] LOISELEUR, B., CLECHET, P., MERLIN, J. C., Bull. Soc. Chim. Fr., 11, 4390, (1968).
- [29] LUNDBERG, G. W., J. Chem. Eng. Data, 9, 193, (1964).
- [30] Mc GLASHAN, M. L., PRUE, J. E., SAINSBURY, J. E. J., Trans. Farad. Soc., 50, 1284, (1954).

- [31] MACH, G.M., AZAROVA, Z.A., J. Appl. Chem. URSS, 19, 585, (1946).
- [32] MATHIESON, A.R., THYNNE, J.C.J., J. Chem. Soc. p. 3708, (1956).
- [33] MURAKAMI, S., LAM, V.T., BENSON, G.C., J. Chem. Thermo., 1, 397, (1969).
- [34] MURAKAMI, S., BENSON, G.C., J. Chem. Thermo., 1, 559, (1969).
- [35] MURTI, P.S., Van WINKLE, M., AI ch'E Journal 518, (1957).
- [36] MYERS, H.S., I.E.C., 47, 2215, (1955).
- [37] MYERS, H.S., I.E.C., 48, 1104, (1956).
- [38] MYERS, H.S., Petroleum Refiner 175, (Mars 1957).
- [39] NAGATA, I., J. Chem. Eng. Data, 7, 360, (1962).
- [40] NAGATA, I., J. Chem. Eng. Data, 7, 461, (1962).
- [41] PRABHU, P.S., Van WINKLE, M., J. Chem. Eng. Data, 8, 210, (1963).
- [42] PRENGLE, H.W., WORLEY, F.L., MAUK, C.E., J. Chem. Eng. Data, 6, 395, (1961).
- [43] PRENGLE, H.W., PALM, G.F., I.E.C., 49, 1769, (1957).
- [44] QUIGGLE, J.A.C.S., 59, 1829, (1937).
- [45] RASTOGI, R.P., NATH, J., MISRA, J., J. Phys. Chem. 71, 1277, (1967).
- [46] RATMAN, A.V. et al., Chem. Eng. Sci, 17, 392, (1962).
- [47] REINDERS, W., De MINJER, C.H., Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 59, 369, (1940).
- [48] RIDGWAY, K., BUTLER, P.A., J. Chem. Eng. Data, 12, 509, (1967).
- [49] RICHARDS, A.R., HARGREAVES, E., I.E.C., 36, 805, (1964).

- [50] RODGER, A. J., HSU, C. C., FÜRTER, W. F., J. Chem. Eng. Data, 14, 362, (1969).
- [51] ROSE, A., WILLIAMS, E. T., I. E. C., 47, 1528, (1955).
- [52] SCATCHARD, G., WOOD, S. E., MOCHEL, J. M., J. Phys. Chem., 43, 119, (1939).
- [53] SCATCHARD, G., WOOD, S. E., MOCHEL, J. M., J. A. C. S., 62, 712, (1940).
- [54] SCHNEIDER, Z. Phys. Chem., 27 (3-4), 171, (1961).
- [55] SIEG, L., Chem. Ing. Techn., 15, 332, (1950).
- [56] SMYTH, C. P., ENGEL, E. W., J. A. C. S., 51, 2646, (1929)
et 51, 2660, (1969).
- [57] SUSAREV, M. P., LYZLAVA, R. V., Zhur. Prikl. Khim., 36, 437, (1962).
- [58] VERA, J. H., PRAUSNITZ, J. M., J. Chem. Eng. Data, 16, 149, (1971).
- [59] WEBER, J. H., I. E. C., 47, 454, (1955).
- [60] WEBER, J. H., I. E. C., 48, 134, (1956).
- [61] YANG, C. P., Van WINKLE, M., I. E. C., 47, 293, (1955).
- [62] YERAZUNIS, S., PLOWRIGHT, J. D., SMOLA, F. M.,
AI ch E. Journal, 10, 660, (1964).
- [63] YUAN, KUAN SHIH, LU, B. C. Y., J. Chem. Eng. Data, 8, 549, (1963).
- [64] YORK, I. E. C., 34, 345, (1942).
- [65] WEISSMAN, WOOD, J. Phys. Chem., (1960).

Système	Equilibres liquide-vapeur			Enthalpie d'excès			Représentation à 4 paramètres						Représentation à 2 paramètres	
	Nbre de points	Auteurs	T(°C)	Nbre de points	Auteurs	T(°C)	C_1 cal/°C	A_1	k_{12}°	T_{12}° cal/°C	A_2	k_{12}°	T_{12} cal/°C	k_{12}
nHexane (1) - Benzène (2)	22 12 36	48 41 36	68-79 68-77 68-79	17 11	19 23	25 25	4,286	0,0867	0,04310	-0,009490	12	0	-0,00949	-0,00949
nHeptane (1) - Benzène (2)	68	55	53-95	13	32	20								
				8	29	25								
				15	19	25	8,545	0,1474	0,03944	-0,007457	12	0	0,0413	-0,01000
				15	26	25-40								
nOctane (1) - Benzène (2)	20 24	55 13	80-114 90-120				11,800	0,1635	0,02400	0,002660	12	0	0,0240	0,00266
2-4 Dimethyl Pentane (1) - Benzène (2)	20	49	75-77				0,140	0,1540	-0,5045	0,409700	12	0	-0,6770	0,55600
Isocotane (1) - Benzène (2)	34	68	35-45-55-65-75	16	29	25	6,410	0,1690	0,02760	0,007330	12	0	0,0388	-0,00376
CycloPentane (1) - Benzène (2)	32	37	50-78				6,282	0,0558	-0,0232	0,037200	12	0	0,0251	-0,00508
CycloHexane (1) - Benzène (2)	12 14 7 20 29	40 52 57 55 48	78-79 40 & 60 70 77-80 77-79	24	29	25-50	9,177	0,0817	0,03960	-0,007750	12	0	0,0436	-0,01220

TABLEAU I Description et représentation des données de la littérature

Système	Equilibres liquide-vapeur			Enthalpies d'excès			Représentation à 4 paramètres						Représentation à 2 paramètres	
	Nbre de points	Auteurs	T(°C)	Nbre de points	Auteurs	T(°C)	C_p cal/g C/mole	A_1	k_{12}	k_{12}^T	$C_{2,mode}$	A_2	k_{12}^o	k_{12}^T
Methylcyclopentane (1) - Benzène (2)	22	18	71-79				9,460	0,16300	-0,021500	0,039900	12	0	0,33600	-0,24700
Methylcyclohexane (1) - Benzène (2)	29	37	80-100				8,893	0,12270	0,122800	-0,073700	12	0	0,08110	-0,04240
Toluène (1) - Benzène (2)	14	21	81-108	25	33	25	13,518	0,03120	0,002644	-0,001050	12	0	0,00415	-0,00298
Octène 1 (1) - Benzène (2)	24	58	10-30-50	6	11	24,7	14,073	0,10042	0,020000	-0,012600	12	0	0,02330	-0,00409
Chloroforme (1) - Benzène (2)	11 19	28 39	62-77 62-79				11,494	0,06640	0,032800	-0,046600	12	0	0,02900	-0,03480
Tetrachlorure de carbone(1) Benzène (2)	15 10 11	53 15 5	40-70 79-76 60	32	34	25	9,532	-0,00333	-0,003510	0,009647	12	0	0,00733	-0,00056
ChloroBenzène (1)-Benzène (2)	13	16	126-83	4	12	24,33	10,037	-0,10740	0,011100	-0,151400	12	0	0,02090	-0,02610
nHexane (1) - Toluène (2)	30 36 26	36 36 36	70-108 79-43 25-58				4,286	0,08670	0,075100	-0,039100	13,518	0,0312	0,09650	-0,05990
nHeptane (1) - Toluène (2)	20 22 17	49 21 62	98-106 99-109,7 98-109	5 8 8	32 29 29	20 25 50	9,473	0,14160	0,010850	0,012670	13,518	0,0312	0,02060	0,00246
nOctane (1) - Toluène (2)	19 12 21 17 17 13	64 6 64 64 64 64	88-100 110-120 37-50 52-60 69-81 69-82				11,250	0,15300	-0,114160	0,113470	13,518	0,0312	-0,11420	0,11350

TABLEAU I (suite)

Système	Equilibres liquide-vapeur			Enthalpie d'excès			Représentation à 4 paramètres					Représentation à 2 paramètres		
	Nbre de points	Auteurs	T (°C)	Nbre de points	Auteurs	T (°C)	C_1 cal/°C/mole	A ₁	k ₁₂ [°]	k_{12}^T	C_2 cal/°C/mole	A ₂	k ₁₂ [°]	T k ₁₂
Isocotane (1) - Toluène (2)	9	43	99 à 107	7	42	28	6,415	0,169000	0,019900	0,0031100	13,5180	0,03120	0,04010	-0,0196
CycloHexane (1)-Toluène (2)	31	37	81 à 108	4	1	25	10,237	0,071800	0,020050	0,0061800	13,5180	0,03120	0,09650	-0,0599
MethylcycloPentane (1) - Toluène (2)	27	37	72 à 108	8	32	20	10,093	0,009505	0,077060	-0,0369800	13,5180	0,03120	-0,03210	0,0413
MethylcycloHexane (1) - Toluène (2)	15 19	54 44	100 101 à 109				12,034	0,065600	0,095770	-0,0520800	13,5180	0,03120	0,20500	-0,1400
EthylBenzène (1) - Toluène (2)	5	Russe illisible	112 à 133	20	27	25-30	12,712	-0,016690	0,006810	-0,0128100	13,5180	0,03120	0,01120	-0,0168
Tetrachlorure de carbone (1) - Toluène (2)	18	50	77 à 109	6	45	30	12,112	0,007140	0,006970	-0,0101200	13,5180	0,03120	0,01060	-0,0120
nHexane (1) - Tetrachlorure (2)	18	50	69 à 76	13	3	25	4,286	0,086700	0,017449	-0,0029980	9,5327	-0,00333	0,01740	-0,0029
nHeptane (1)- Tetrachlorure (2)	18	50	77 à 97	14	3	25	8,545	0,147400	0,020130	-0,0104330	9,5327	-0,00333	0,02620	0,0029
nOctane (1) - Tetrachlorure (2)	18	50	77 à 120				10,221	0,058070	0,054890	-0,0451200	9,5327	-0,00333	0,07550	-0,0574
Isocotane (1) - Tetrachlorure (2)	18	50	76 à 98				6,415	0,199000	0,234900	-0,1718000	9,5330	-0,00333	0,21000	-0,1520
CycloPentane (1) - Tetrachlorure (2)	15 17	4 50	25 46 à 75	30 23 24	14 14 4	15 35 25	6,282	0,055790	0,011603	-0,0124660	9,5327	-0,00333	0,01160	-0,1250
CycloHexane (1) - Tetrachlorure (2)	18 19 12	50 63 7	76 à 80 76 à 80 70	10 30 31	17 14 14	15-35-40 25 15	9,177	0,081750	0,004701	0,0020716	9,5327	-0,00333	0,00635	0,0012

TABLEAU I (suite)

Système	Equilibres liquide-vapeur			Enthalpies d'excès			Représentation à 4 paramètres						Représentation à 2 paramètres		
	Nbre de points	Auteurs	T (°C)	Nbre de points	Auteurs	(°C)	C ₁ cal/mole°C	A ₁	k ₁₂ ^o	k ₁₂ ^T	C ₂ cal/mole°C	A ₂	k ₁₂ ^o	k ₁₂ ^T	
MethylcycloHexane (1) - Tetrachlorure (2)	18	50	77 à 100				7,350	0,067600	0,011495	-0,0080280	9,532	-0,00333	0,00157	-0,0000560	
	18	50	77 à 134				8,449	-0,404700	-0,099000	0,0474000	9,532	-0,00333	-0,01900	0,0028100	
	18	50	77 à 120				14,073	0,100420	0,221790	-0,1894400	9,532	-0,00333	0,09790	-0,0787000	
	28	30	25				9,606	0,025700	0,001990	0,0068200	10,000	-0,01750	-0,00319	00,0100600	
	23	30	40												
nHeptane (2) - nHexane (1)	21	30	55												
	45	25	30 - 94	4	32	20	7,090	0,087700	0,002540	-0,0077819	8,545	0,14740	0,00742	-0,0110000	
	nHexane (2) - Chlorobenzène (1)	17	9	72 - 127			10,304	-0,057150	0,007860	0,0224400	4,286	0,08670	0,37500	-0,2820000	
	12	9	65												
	nHexane (2) - Chloroforme (1)	9	24	45			4,6230	0,011400	0,041110	-0,3060400	4,286	0,08670	0,09120	-0,0510000	
nHeptane (1) - Chloroforme (2)	9	24	55												
	9	24	60 à 66												
	10	14	61 à 91	10	3	25	2,422	0,234000	0,089080	-0,0724700	10,000	-0,01750	0,00157	-0,0000565	
	nHeptane (2) - MethylcycloHexane (1)	13	6	98 - 100	8	29	25	4,555	0,090860	0,017370	-0,0202700	8,545	0,14740	0,02620	0,0029200
	nOctane (1) - EthylBenzène (2)	28	61	111 - 135	9	61	25	15,249	0,144300	0,027520	-0,0106740	14,700	0,05000	0,02150	0,0003800
nHexane (1) - cycloHexane (2)	16	48	70 à 79	63	14	25	4,286	0,048900	-0,016450	0,0139400	9,177	0,08175	0,00863	-0,0041600	
	32	38	69 à 80												
	nHeptane (1) - cycloHexane (2)	24	IFP	68 à 96	10	8	20	5,617	0,083700	0,007180	-0,0036100	9,177	0,08175	0,01340	-0,0087800
				8	29	25									
				4	29	50									
2-4 Dimethyl Pentane (1) - cycloHexane (2)	17	IFP	52 à 80	5	42	28	4,278	0,025267	-0,036800	0,0283000	9,177	0,08175	0,00594	0,0007990	

TABLEAU I (suite)

Système	Equilibres liquide-vapeur			Enthalpie d'excès			Représentation à 4 paramètres					Représentation à 2 paramètres	
	Nbre de points	Auteurs	Températures (°C)	Nbre de points	Auteurs	Températures (°C)	C_1 cal/mole°C	A_1	k_{12}°	k_{12}^T	C_2 cal/mole°C	k_{12}°	k_{12}^T
Isooctane (1)-cycloHexane (2)	27	2	35.45.55.65.75	12	20	25	1.415	0,169	-0,0025288	0,00369	9,177	-0,00253	0,00369
Isooctane (1) - MethylcycloHexane (2)	11	20	98 à 99				1.415	0,169	-0,7920000	0,57140	12,034	-1,16888	0,86000
Octène 1 (1)-EthylBenzène (2)	16	60	121 à 135				11.250	0,153	-0,2066000	0,14930	14,700	-0,20600	0,14900

TABLEAU I (fin)

ANNEXE IV

PROGRAMME D'AJUSTEMENT DES DONNEES EXPERIMENTALES SUR LES
MELANGES BINAIRES

Le programme d'ajustement des données sur les mélanges binaires est semblable au programme NRTL B décrit dans la référence [17] et utilise les mêmes conventions et les mêmes méthodes de calcul.

Le sous-programme SGAMMA calculant les expressions des grandeurs d'excès et leurs dérivées par rapport aux paramètres du modèle a été remplacé par un sous-programme SGAMA qui calcule numériquement les dérivées des grandeurs d'excès avec un pas égal aux DELC (1).

Le sous-programme SGAMA fait appel au sous-programme GAMCA qui calcule les grandeurs d'excès avec les expressions fournies par le nouveau modèle. La résolution des équations de type (6) est opérée par la méthode de Newton à chaque passage dans le sous-programme GAMCA .

Le calcul des énergies cohésives des corps purs et des surfaces $S_i^{(25)}$ est fait dans le sous-programme SMIXP .

Les sous-relaxations physiques du modèle NRTL B ont été supprimées du programme principal et les valeurs des DELC (I) ont été choisies pour assurer un calcul correct des dérivés dans le sous-programme SGAMA .

$$\begin{aligned} \text{DELC (1)} &= \text{DELC (2)} = 10^{-4} \\ \text{DELC (3)} &= 10^{-3} \\ \text{DELC (4)} &= 10^{-5} \end{aligned}$$

On trouvera ci-après les listings des sous-programmes qui se trouvent modifiés par rapport à ceux de la référence [17] .

Le temps de calcul sur un ordinateur UNIVAC 1108 pour l'ajustement en 5 itérations de 36 points d'équilibre liquide-vapeur et de 32 points d'enthalpie d'excès du mélange Benzène - Tetrachlorure de carbone, à l'aide de 4 paramètres, est de 15,9 secondes.

L'utilisation des corrélations proposées permet le même ajustement en 4 itérations et 6,5 secondes.

```

CC1C1  1*      SUBROUTINE GAMCA (C,RRT,X,CALG1,CALG2,ENT)
CC1C3  2*      REAL    K12, NAB,NBA,NAPI,NBAI,NAA,NBB,NAAI,NBBI
CC1C4  3*      DIMENSION E(2)
CC1C5  4*      DIMENSION X(2),C(6)
CC1C6  5*      DIMENSION G(2,2),Y(2,2),ALFA(2,3)

CC1C7  6*      COMMON DEVK,NPARA,IDEPT,PCY,PCP,NP,PCH,A(6,6),S(12),ICAL,IFIT,PCS,
CC1C7  7*      1PCG,FCT,B(2),ZZZ,GAMMA(2),DLGA1(6),DLGA2(6),ENTHP,Q(2),DLGX1,
CC1C7  8*      2DLGX2,IGAM,CHDC(6),X1(2),F(6),CELC(6),KITER,NOM(8),TCRIT(2,2),
CC1C7  9*      3PCRIT(2,2),VCRIT(2,2),CMEGA(2),CMEGH(2),CIPCL(2),ETA(2),CPSAT(2,6)
CC1C7 10*      4,DM (2),CVLIC(2,3),DATA(3CC,4),NPTS,NPSAT,CPST1,DPST2,NS,NG,NH,P,T
CC1C7 11*      5,BMIX,V(2),B(2,2),SUMY,VMIX,PHI(2),SC1,SC2,CF1,DF2,STCK(3CC,8),SC
CC110 12*      COMMON DF4,SC4,DRCP,SC5,CF5,SC3,PSAT(2),VLIC(2),FRE(2),RT,ITERM,
CC110 13*      1ITER,PY,PP,PK,PS,PG,UGCC(6),GALIM(2,2)
CC111 14*      COMMON S1,S2,S3,EN(3),EC(3),CVLIC(3)
CC112 15*      COMMON INT,ICLT,ICLP
CC113 16*      T=RRT/1.98726
CC114 17*      Z=1C.
CC115 18*      RT=82.C597*T
CC116 19*      IF(C(4)-C.9)10,1C,11
CC121 20*      11 C(4)=0.9
CC122 21*      1C CCNTINLE
CC123 22*      IF(C(4)+C.9)12,12,13
CC126 23*      12 C(4)=-C.9
CC127 24*      13 CCNTINLE
CC130 25*      5 S1DEF=S1*(1.-C(4))
CC131 26*      S3=AMAX1(S1DEF,S2)
CC132 27*      ALFA(1,3)=S3/S1DEF
CC133 28*      ALFA(2,3)=S3/S2
CC134 29*      C=-Z*EN(1)/(2.*T)-C.CC1
CC135 30*      IF(C(3)-C)3,3,2
CC140 31*      2 C(3)=C
CC141 32*      3 CCNTINLE
CC142 33*      E(1)=EN(1)+2./Z*(C(3)*T)
CC143 34*      E(2)=EN(2)+2./Z*(C(5)*T)
CC144 35*      K12=C(1)+(T/273.15)*C(2)
CC145 36*      E12=-(1.-K12)*(E(1)*E(2))*C.5
CC146 37*      EC12=-(1.-K12)*(E(1)*EC(2)+E(2)*EC(1))/(2.*(E(1)*E(2))*C.5)
CC146 38*      1-C(2)*T/273.15*(E(1)*E(2))*C.5
CC147 39*      ECHAN =2.*EC12-ALFA(1,3)/ALFA(2,3)*E0(1)-ALFA(2,3)/ALFA(1,3)
CC147 40*      1*EC(2)
CC150 41*      G(2,1)=EXP(-(ALFA(2,3)*E12-ALFA(1,3)*E(1))/RRT)
CC151 42*      G(1,2)=EXP(-(ALFA(1,3)*E12-ALFA(2,3)*E(2))/RRT)
CC152 43*      Y21I =X(2)/X(1)*ALFA(1,3)**2/ALFA(2,3)**2
CC153 44*      INh=C
CC154 45*      IKh=C
CC155 46*      ACh=C
CC156 47*      Ph=1.E-6*Y21I
CC157 48*      VARIA=Y21I
CC160 49*      1CC1 AAh=-1.-VARIA**ALFA(1,3)+Y21I*(1.+1./VARIA**ALFA(2,3))
CC161 50*      ABh=-VARIA**(-1.+ALFA(1,3))*ALFA(1,3)-VARIA**(-1.-ALFA(2,3))
CC161 51*      1*Y21I*ALFA(2,3)
CC162 52*      ACh=ABS(AAh)
CC163 53*      IF(ALh-Ph)1CC2,1CC2,1C12
CC166 54*      1C12 CCNTINLE
CC167 55*      ACh=-1./ABh*AAh
CC170 56*      INh=INh+1
CC171 57*      IF(INh-1CC)1C13,1CC3,1CC3
CC174 58*      1C13 CCNTINLE
CC175 59*      VARIA=VARIA+ACh
CC176 60*      CC TC 1CC1

```

CC2C1 62* 1CC2 INh=C

```

CC2C2 63*      IKh=C
CC2C3 64*      Y(2,1)=VARIA
CC2C4 65*      Y(1,2)=1./Y(2,1)
CC2C5 66*      NBAI=ALFA(2,3)/ALFA(1,3)*Z*Y(2,1)**ALFA(2,3)/(1.+Y(2,1)**
CC2C6 67*      1ALFA(2,3))
CC2C7 68*      NAAI=Z/(1.+Y(2,1)**ALFA(2,3))
CC2C8 69*      NBEI=Z/(1.+Y(1,2)**ALFA(1,3))
CC2C9 70*      NABI=ALFA(1,3)/ALFA(2,3)*Z*Y(1,2)**ALFA(1,3)/(1.+Y(1,2)**
CC2C10 71*      1ALFA(1,3))
CC2C11 72*      ADh=C
CC2C12 73*      Ph=1.E-6*Y21I
CC2C13 74*      VARIA=Y21I
CC2C14 75*      1CC4 ACW=-1.-VARIA**ALFA(1,3)/C(1,2)+Y21I*(1.+1./VARIA**ALFA(2,3)/G(2,1
CC2C15 76*      1))
CC2C16 77*      ABh=-VARIA**(-1.+ALFA(1,3))*ALFA(1,3)/G(1,2)-VARIA**(-1.-ALFA(2,3)
CC2C17 78*      1)*Y21I*ALFA(2,3)/G(2,1)
CC2C18 79*      ACW=ABS(ACW)
CC2C19 80*      IF(ABS(Ph))1CC5,1CC5,1C15
CC2C20 81*      1C15 CONTINUE
CC2C21 82*      AAh=-ACW/ABh
CC2C22 83*      INh=INh+1
CC2C23 84*      IF(INh-1CC)1C16,1CC6,1CC6
CC2C24 85*      1C16 CONTINUE
CC2C25 86*      VARIA=VARIA+AAh
CC2C26 87*      CC TC 1CC4
CC2C27 88*      1CC6 PRINT 2000
CC2C28 89*      1CC5 INh=C
CC2C29 90*      IKh=C
CC2C30 91*      2000 FORMAT(///,2X,30HSELECTION NON ATTEINTE ,///)
CC2C31 92*      Y(2,1)=VARIA
CC2C32 93*      Y(1,2)=1./Y(2,1)
CC2C33 94*      NAA =Z/(1.+Y(2,1)**ALFA(2,3)*G(2,1))
CC2C34 95*      NBB =Z/(1.+Y(1,2)**ALFA(1,3)*G(1,2))
CC2C35 96*      NAB=ALFA(1,3)/ALFA(2,3)*Z*Y(1,2)**ALFA(1,3)*G(1,2)/(1.+Y(1,2)**
CC2C36 97*      1ALFA(1,3)*G(1,2))
CC2C37 98*      NBA=ALFA(2,3)/ALFA(1,3)*Z*Y(2,1)**ALFA(2,3)*G(2,1)/(1.+Y(2,1)**
CC2C38 99*      1ALFA(2,3)*G(2,1))
CC2C39 100*      ENT=1./2.*X(1)*NBA*(EC12-ALFA(1,3)/ALFA(2,3)*EC(1))
CC2C40 101*      1 +1./2.*X(2)*NAB*(EC12-ALFA(2,3)/ALFA(1,3)*EC(2))
CC2C41 102*      CALG1=Z/(2.*ALFA(1,3))*ALCG(NAA/NAAI)
CC2C42 103*      CALG2=Z/(2.*ALFA(2,3))*ALCG(NBB/NBEI)
CC2C43 104*      RETURN
CC2C44 105*      END

```

```

CC1C1      1*      SUBROUTINE SCAMA
CC1C3      2*      DIMENSION CC(6)
CC1C4      3*      COMMON DEVK,NPARR,IDEPT,PCY,PCP,NP,PCW,A(6,6),S(12),ICAL,IPIT,PCS,
CC1C4      4*      1PCG,FCT,C(2),RRT,GAMMA(2),DLGA1(6),DLGA2(6),ENTHP,X(2),DLGX1,
CC1C4      5*      2DLGX2,ICAM,DFDC(6),X1(2),C(6),DELC(6),KITER,NCM(8),TCRIT(2,2),
CC1C4      6*      3PCRIT(2,2),VCRIT(2,2),CMEGA(2),CMEGH(2),CIPCL(2),ETA(2),CPSAT(2,6)
CC1C4      7*      4,DPM(2),CVLIC(2,3),DATA(3CC,4),NPTS,NPSAT,CPST1,CPST2,NS,NG,NF,P,T
CC1C4      8*      5,BMIX,Y(2),B(2,2),SUMY,VMIX,PHI(2),SC1,SC2,CF1,CF2,STCK(3CC,8),SC
CC1C5      9*      COMMON DF4,SC4,DRCP,SC5,DF5,SC3,PSAT(2),VLIC(2),FRE(2),RT,ITERM,
CC1C5     10*      1ITER,PY,PP,PK,PS,PG,DEDC(6),CALIM(2,2)
CC1C6     11*      COMMON S1,S2,S3,EN(3),EO(3),CVLIC(3)
CC1C7     12*      T=RRT/1.987
CC1C8     13*      CC 2 1=1,4

```

```

CC113     14*      2  CC(I)=C(I)
CC115     15*      CALL GAMCA (C,RRT,X,CALG1,CALG2,ENT)
CC116     16*      ENTHP=ENT
CC117     17*      IF(ICAM)4,3,4
CC122     18*      4 CCNTINLE
CC123     19*      GAMMA(1)=EXP(CALG1)
CC124     20*      GAMMA(2)=EXP(CALG2)
CC125     21*      CAL1=CALG1
CC126     22*      CAL2=CALG2
CC127     23*      3 CCNTINLE
CC130     24*      DO 1C I=1,NPARR
CC133     25*      C(I)=CC(I)+DELC(I)/1C.
CC134     26*      CALL GAMCA (C,RRT,X,CALG1,CALG2,ENT)
CC135     27*      DFDC(I)=(ENT-ENTHP)/DELC(I)*1C.
CC136     28*      C(I)=CC(I)
CC137     29*      IF(ICAM)9,1C,9
CC142     30*      5 CCNTINLE
CC143     31*      DLGA1 (I)=(CALG1-CAL1)/DELC(I)*1C.
CC144     32*      DLGA2 (I)=(CALG2-CAL2)/DELC(I)*1C.
CC145     33*      1C CCNTINLE
CC147     34*      II=NPARR +1
CC150     35*      DO 5 I=II,6
CC153     36*      DLGA1 (I)=C.
CC154     37*      DLGA2 (I)=C.
CC155     38*      5 DFDC(I)=C.
CC157     39*      IF(ICAM)6,7,6
CC162     40*      6 CCNTINLE
CC163     41*      X(1)=X(1)+C.CC1
CC164     42*      X(2)=1.-X(1)
CC165     43*      CALL GAMCA (C,RRT,X,CALG1,CALG2,ENT)
CC166     44*      DLG X1=(CALG1-CAL1)/C.CC1
CC167     45*      DLG X2=(CALG2-CAL2)/C.CC1
CC170     46*      X(1)=X(1)-C.CC1
CC171     47*      X(2)=1.-X(1)
CC172     48*      CALG1=CAL1
CC173     49*      CALG2=CAL2
CC174     50*      7 CCNTINLE
CC175     51*      RETURN
CC176     52*      ENL

```

```

CC1C1 1*      SUBROUTINE SMIXF
CC1C3 2*      DIMENSION DB(2,2),D2F(2,2)
CC1C4 3*      DIMENSION HVAP(2),DHVAP(2),DPSAT(2)
CC1C5 4*      DIMENSION D2FSA(2)
CC1C6 5*      COMMON DEVK,NPARA,IDEPT,PCY,PLP,NP,PLH,A(6,6),S(12),IDAL,IPIT,PCS,
CC1C6 6*      1PCG,PC1,D(2),RRT,CAMMA(2),CLCA1(6),CLGA2(6),ENTHP,X(2),CLCX1,
CC1C6 7*      2CLGX2,IGAM,DHDC(6),X1(2),C(6),DELC(6),KITER,ACM(8),TCRIT(2,2),
CC1C6 8*      3PCRIT(2,2),VCRIT(2,2),CMECA(2),CMECH(2),CIPCL(2),ETA(2),CPSAT(2,6)
CC1C6 9*      4,CMW(2),CVLIC(2,3),DATA(3CC,4),NPTS,NPSAT,DPST1,DPST2,NS,NG,NF,P,T

CC1C6 10*     5,BMIX,Y(2),B(2,2),SLPY,VMIX,PHI(2),SC1,SC2,DF1,DF2,STCK(3CC,8),SC
CC1C7 11*     COMMON DF4,SC4,DROP,SC5,DF5,SC3,PSAT(2),VLIC(2),FRE(2),RT,ITERM,
CC1C7 12*     1ITER,PY,PP,PK,PS,PG,CCCG(6),GALIM(2,2)
CC11C 13*     COMMON S1,S2,S3,EN(3),EO(3),CVLIC(3)
CC111 14*     Z=1C.
CC112 15*     TCRIT(1,2) = SQRT (TCRIT(1,1)*TCRIT(2,2))* (1.-DEVK)
CC113 16*     TCRIT(2,1)=TCRIT(1,2)
CC114 17*     PCRIT(1,2)=4.0*TCRIT(1,2)*(PCRIT(1,1)*VCRIT(1,1)/TCRIT(1,1)+PCRIT(
CC114 18*     12,2)*VCRIT(2,2)/TCRIT(2,2))/(VCRIT(1,1)**0.33333333+VCRIT(2,2)**C.
CC114 19*     233333333)**3
CC115 20*     PCRIT(2,1)=PCRIT(1,2)
CC116 21*     IF (IDAL-1) 102,101,102
CC121 22* 1C1  P(1,1)=C.
CC122 23*      B(2,2)=C.
CC123 24*      B(1,2)=C.
CC124 25*      B(2,1)=0.
CC125 26*      GO TO 103
CC126 27* 102  DO 2C1 I=1,2
CC131 28*      DO 2C1 J=1,2
CC134 29*      TR=T/TCRIT(I,J)
CC135 30*      W = (CMEGH (I) + CMEGH (J)) / 2.C
CC136 31*      B(I,J) = (C.1445 - (C.0330 + (C.1385 + C.C121 / TR) / TR) / TR + W
CC136 32*      1* (C.073 + (C.46 - (C.50 + (C.097 + C.0073 / TR**5)/TR) / TR) / TR))
CC137 33*      DB(I,J)=C.330+(2.*C.1385+3.*C.C121/TR)/TR)/(TR*TR)
CC137 34*      1 +W*(-0.46+(2.*0.50+(3.*C.C97+8.*C.C973/TR**5)/TR)/TR)**2
CC140 35*      D2B(I,J)=- (2.*C.330+(2.*3.*C.0.1385+4.*3.*C.C121/TR)/TR)/TR**3
CC140 36*      1 -W*(-0.46*2.+(2.*3.*C.0.50+(3.*4.*C.C97+8.* 9.*C.C973/TR**5)/TR)
CC140 37*      2 /TR)/TR**3
CC141 38*      IF(CIPCL (I)*DIPCL (J)) 2CC,2CC,1CC
CC144 39* 1CC IF(C.95 - TR) 2CC, 200, 125
CC147 40* 125 RD = 1C.EC4 * DIPCL (I) * DIPCL (J) * PCRIT(I,J) /(TCRIT(I,J)*
CC147 41*      1* 2)
CC15C 42*      IF (RD-4.C) 2CC,2CC,135
CC153 43* 135 B(I,J)=B(I,J) -5.23722C + ALGG(RD)*(5.665807 + ALGG(RD)*(-2.133816
CC153 44*      1+ ALGG(RD)*.2525373)) + (5.76977C + ALGG(RD)*(-6.181427 + ALGG(RD)
CC153 45*      2*(2.28327C - ALGG(RD)*.2649C74)))/TR
CC154 46*      DB(I,J)=DB(I,J) - (5.76977C + ALGG(RD)*(-6.181427 + ALGG(RD)
CC154 47*      1*(2.28327C - ALGG(RD)*.2649C74)))/TR**2
CC155 48*      D2B(I,J)=D2B(I,J)+2.* (5.76977C + ALGG(RD)*(-6.181427 + ALGG(RD)
CC155 49*      1*(2.28327C - ALGG(RD)*.2649C74)))/TR**3
CC156 50* 15C IF(ETA(I) + ETA(J)) 2CC,2CC,175
CC161 51* 175 B(I,J)=B(I,J) - 0.5 * (ETA(I) + ETA(J)) * EXP ( 6.6 * (C.7 - TR
CC161 52*      1))
CC162 53*      DB(I,J)=DB(I,J) + 0.5 * (ETA(I) + ETA(J)) * EXP ( 6.6 * (C.7 - TR
CC162 54*      1))**6.6
CC163 55*      D2B(I,J)=D2B(I,J) - 0.5 * (ETA(I) + ETA(J)) * EXP ( 6.6 * (C.7
CC163 56*      1 -TR))**6.6**6.6
CC164 57* 2CC CONTINUE
CC165 58*      B(I,J) = B(I,J) * 82.C57 * TCRIT(I,J) / PCRIT(I,J)
CC166 59*      DB(I,J)=DB(I,J)*82.C57/PCRIT(I,J)
CC167 60*      D2B(I,J)=D2B(I,J)*82.C57/PCRIT(I,J)/TCRIT(I,J)
CC170 61* 2C1 CONTINUE
CC173 62*      B(2,1)=B(1,2)
CC174 63* 1C3  DO 3C0 J=1,2
CC177 64*      VLIC(J) = CVLIC(J,1) + CVLIC(J,2) * T + CVLIC(J,3) * T**2

```

```

CC201      66*      TR = T / TCRIT(J,J)

CC202      67*      h = LMEGA(J)
CC203      68*      IF (NPSAT)410,411,410
CC206      69*      410 PSAT(1)=CPST1 /760.
CC207      70*      PSAT(2)=CPST2 /760.
CC210      71*      CC TC 32C
CC211      72*      411 IF (CPSAT(J,1)) 300, 310, 300
CC214      73*      300 IF (CPSAT(J,6)-999. ) 303,302,302
CC217      74*      302 PSAT(J)=1./760.*EXP (2.302585*(CPSAT(J,1)-CPSAT(J,2)/(CPSAT(J,3)+T
CC217      75*      1-273.15)))
CC220      76*      CPSAT(J)=PSAT(J)*2.302585*CPSAT(J,2)/((CPSAT(J,3)+T-273.15)**2)
CC221      77*      D2PSAT(J)=PSAT(J) *(-1.) *2.303585*2.*CPSAT(J,2)/
CC221      78*      1(CPSAT(J,3)+T-273.15)**3 +CPSAT(J)**2/PSAT(J)
CC222      79*      HVAP(J)=(82.C597*T/PSAT(J)+B(J,J)-VLIQ(J))*T*CPSAT(J)
CC222      80*      1+(T*( PSAT(J)*CB(J,J))-B(J,J)*PSAT(J))
CC223      81*      HVAP(J)=HVAP(J)*1.987/82.C597
CC224      82*      DHVAP(J)=(82.C597*T/PSAT(J)+B(J,J)-VLIQ(J))*(DPSAT(J)+T*D2PSAT(J))
CC224      83*      1+T*DPSAT(J)*(82.C597/PSAT(J)-82.C597*T*DPSAT(J)/PSAT(J)**2+CB(J,J)
CC224      84*      2-DVLIQ(J))
CC224      85*      3+T*(CB(J,J)*CPSAT(J)+PSAT(J)*D2P(J,J))-B(J,J)*CPSAT(J)
CC225      86*      DHVAP(J)=DHVAP(J)*1.987/82.C597
CC226      87*      CC TC 32C
CC227      88*      303 PSAT(J) = EXP (CPSAT(J,1) + CPSAT(J,2) / (CPSAT(J,3) + T) + CPSAT
CC227      89*      1(J,4) * T + CPSAT(J,5) * T**2 + CPSAT(J,6) * ALOC(T))
CC230      90*      CPSAT(J)=PSAT(J)*(-CPSAT(J,2)/(CPSAT(J,3)+T)**2)+CPSAT(J,4)+2.*T*
CC230      91*      1CPSAT(J,5)+CPSAT(J,6)/T)
CC231      92*      D2PSAT(J)=PSAT(J) *(2.*CPSAT(J,2)/(CPSAT(J,3)+T)**3
CC231      93*      1+2.*CPSAT(J,5)-CPSAT(J,6)/(T*T)) +CPSAT(J)**2/PSAT(J)
CC232      94*      HVAP(J)=(82.C597*T/PSAT(J)+B(J,J)-VLIQ(J))*T*CPSAT(J)
CC232      95*      1+(T*( PSAT(J)*CB(J,J))-B(J,J)*PSAT(J))
CC233      96*      HVAP(J)=HVAP(J)*1.987/82.C597
CC234      97*      DHVAP(J)=(82.C597*T/PSAT(J)+B(J,J)-VLIQ(J))*(DPSAT(J)+T*D2PSAT(J))
CC234      98*      1+T*DPSAT(J)*(82.C597/PSAT(J)-82.C597*T*DPSAT(J)/PSAT(J)**2+CB(J,J)
CC234      99*      2-DVLIQ(J))
CC234      100*      3+T*(CB(J,J)*CPSAT(J)+PSAT(J)*D2P(J,J))-B(J,J)*CPSAT(J)
CC235      101*      DHVAP(J)=DHVAP(J)*1.987/82.C597
CC236      102*      CC TC 32C
CC237      103*      310 PSAT(J)=PCRIT(J,J)* (EXP (2.3025*(((-C.3456/TR + 1.454)/TR
CC237      104*      1 -4.318)/TR+3.209)+OMEGA(J)*((( C.3981/TR -2.524)/TR +2.CC8)/
CC237      105*      2 TR + C.1175))))
CC240      106*      DPSAT(J)=PSAT(J)*2.302585*(3.*C.3456/(T*TR**3)-2.*1.454/(T*TR**2)+
CC240      107*      14.318/(T*TR*T))
CC240      108*      2+OMEGA(J) *(-3.*C.3981/(T*TR**3)+2.*2.524/(T*TR**2)-2.CC8/(T*TR*T)))
CC241      109*      D2PSAT(J)=PSAT(J) *2.302585*(-12.*C.3456/(T*T*TR**3)
CC241      110*      1+6.*1.454/(T*T*TR*TR)-2.* 4.318/(T*T*TR)
CC241      111*      2+OMEGA(J)*(12.*C.3981/(T*T*TR**3)-6.*2.524/(T*T*TR*TR)+2.*2.CC8/
CC241      112*      3(T*T*TR))) +DPSAT(J)**2/PSAT(J)
CC242      113*      HVAP(J)=(82.C597*T/PSAT(J)+B(J,J)-VLIQ(J))*T*DPSAT(J)
CC242      114*      1+(T*( PSAT(J)*CB(J,J))-B(J,J)*PSAT(J))
CC243      115*      HVAP(J)=HVAP(J)*1.987/82.C597
CC244      116*      DHVAP(J)=(82.C597*T/PSAT(J)+B(J,J)-VLIQ(J))*(DPSAT(J)+T*D2PSAT(J))
CC244      117*      1+T*DPSAT(J)*(82.C597/PSAT(J)-82.C597*T*DPSAT(J)/PSAT(J)**2+CB(J,J)
CC244      118*      2-DVLIQ(J))
CC244      119*      3+T*(CB(J,J)*CPSAT(J)+PSAT(J)*D2P(J,J))-B(J,J)*CPSAT(J)
CC245      120*      DHVAP(J)=DHVAP(J)*1.987/82.C597
CC246      121*      320 PHIS = EXP (P(J,J) * PSAT(J) / RT )
CC247      122*      360 CONTINUE
CC250      123*      EN(J)=-2./Z*(HVAP(J)+PSAT(J)*VLIQ(J) *1.987/82.C597)

CC251      124*      EO(J)=-2./Z*(HVAP(J)-T*DHVAP(J)+PSAT(J)*(VLIQ(J)-T*DVLIQ(J)
CC251      125*      1-VLIQ(J)*HVAP(J)/(1.987*T))*1.987/82.C597)
CC252      126*      FRE (J) = PSAT(J) * PHIS * EXP ( -VLIQ(J) * PSAT(J) / RT)
CC253      127*      380 CONTINUE
CC255      128*      S1=CVLIQ(1,1)+CVLIQ(1,2)*298.15+CVLIQ(1,3)*298.15**2
CC256      129*      S2=CVLIQ(2,1)+CVLIQ(2,2)*298.15+CVLIQ(2,3)*298.15**2
CC257      130*      S1= S1 ** (2./3.)
CC260      131*      S2= S2 ** (2./3.)
CC261      132*      S2=S2*(1.-C(6))
CC262      133*      S3=AX1(S1,S2)
CC263      134*      RETURN
CC264      135*      ENL

```

ANNEXE V

PROPRIETES PHYSICOCHEMIQUES DES CORPS PURS NECESSAIRES AU
CALCUL

Les propriétés des corps purs ont une importance particulière pour le modèle car elles permettent le calcul des valeurs correlées des paramètres. Les données nécessaires au calcul sont les mêmes que celles qui sont utilisées dans la référence [17] de la thèse.

Le tableau I donne pour chaque corps les grandeurs nécessaires au calcul de la non-idéalité de la phase gazeuse par les corrélations de Pitzer et Curl et de O'Connell et Prausnitz.

Le tableau II donne les paramètres des équations de tension de vapeur utilisées dans ce travail. Ces équations servent au calcul de l'énergie cohésive du corps pur et au calcul de la tension de vapeur. La modification de l'équation de tension de vapeur d'un corps pur entraîne une modification de la valeur du paramètre caractéristique C_i et peut influencer la précision de la représentation des données en modifiant la variation des énergies d'interaction de paire ϵ_{ij} avec la température. Il est donc nécessaire d'adopter une équation de tension de vapeur unique pour chaque corps pur.

Le tableau III donne les volumes molaires liquide des constituants à trois températures. Ces valeurs doivent être exactes au voisinage de 25°C car elles déterminent la valeur du paramètre caractéristique A_i . Le volume molaire liquide à une température donnée est calculé par une interpolation parabolique à partir des trois données introduites.

n° corps	T _{ci} °K	P _{ci} (Atm)	V _{ci} (cm ³ /mole)	ω	ω_i^H	μ_i (debyes)	η_i
1	507,90	29,900	372,403	0,2979	0	0	0
2	540,20	27,000	431,875	0,3494	0	0	0
3	569,40	24,640	493,100	0,3930	0	0	0
4	520,25	27,400	420,038	0,5346	0	0	0
5	544,10	25,400	468,850	0,3034	0	0	0
6	511,80	44,600	260,000	0,2051	0	0	0
7	554,10	40,570	309,600	0,2080	0	0	0
8	532,80	37,400	319,000	0,2310	0	0	0
9	572,28	34,320	344,520	0,2358	0	0	0
10	562,00	48,600	260,106	0,2110	0	0	0
11	594,00	40,000	331,060	0,2414	0	0	0
12	617,09	35,620	374,000	0,2936	0,3046	0,58	0
13	578,20	25,500	468,580	0,2860	0	0	0
14	536,60	54,000	240,000	0,2140	0,1870	1,02	0,28
15	556,40	45,000	279,566	0,1932	0	0	0
16	632,36	44,639	308,068	0,5720	0,2080	1,69	0

TABLEAU I Propriétés du corps pur
Paramètres caractérisant la non-idéalité de la phase vapeur

n° corps	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	Domaine de validité °C
1	6,87776	1171,530	224,366	0	0	1000	- 10 + 110
2	6,90240	1268,115	216,900	0	0	1000	+ 15 + 130
3	6,92377	1355,126	209,517	0	0	1000	19 - 152
4	6,82621	1192,041	221,634	0	0	1000	- 17 + 105
5	6,81189	1257,840	220,735	0	0	1000	15 + 135
6	6,88676	1124,162	231,361	0	0	1000	- 40 + 71
7	6,84498	1203,526	222,863	0	0	1000	- 50 + 200
8	6,86283	1186,059	226,042	0	0	1000	- 23 + 96
9	6,82689	1272,864	221,630	0	0	1000	+ 10 + 155
10	6,90565	1211,033	220,790	0	0	1000	0 + 160
11	6,95464	1344,800	219,482	0	0	1000	20 + 200
12	6,95719	1424,255	213,206	0	0	1000	25 + 163
13	6,93263	1353,500	212,764	0	0	1000	15 - 147
14	129,79876	-7443,2153	0	0,026042	0	- 20	0 + 100
15	6,93390	1242,430	230,000	0	0	1000	- 15 + 138
16	6,94504	1413,120	216,000	0	0	1000	+ 20 + 200

$$S_i \quad C_6 \geq 1000 \quad \log_{10} P^s(\text{mmHg}) = C_1 - \frac{C_2}{(C_3 - 273,15) + T}$$

$$S_i \quad C_6 < 999 \quad \ln P^s_{\text{Atm}} = C_1 + \frac{C_2}{C_3 + T} + C_4 T + C_5 T^2 + C_6 \ln T$$

TABLEAU II Paramètres des équations de tension de vapeur

n° corps	$T_1(^{\circ}\text{K})$	$\vartheta_1^{\circ}\text{L}$ (cm^3/mole)	$T_2(^{\circ}\text{K})$	$\vartheta_2^{\circ}\text{L}$ (cm^3/mole)	$T_3(^{\circ}\text{K})$	$\vartheta_3^{\circ}\text{L}$ (cm^3/mole)
1	273,15	127,304	323,15	136,434	343,15	141,219
2	273,15	143,017	323,15	152,207	373,15	163,990
3	293,15	162,590	298,15	163,530	303,15	164,480
4	298,15	149,920	348,15	160,830	373,15	167,370
5	273,15	161,260	323,15	171,250	373,15	183,670
6	253,15	89,400	293,15	94,100	323,15	98,000
7	293,15	108,080	335,86	116,640	373,15	120,010
8	273,15	109,690	303,15	113,830	343,15	119,880
9	273,15	124,802	323,15	132,107	373,15	140,420
10	283,15	87,810	323,15	92,228	353,15	96,027
11	273,15	104,059	323,15	109,788	373,15	112,249
12	283,15	121,210	323,15	126,280	413,15	140,290
13	293,15	157,090	298,15	157,850	303,15	158,800
14	273,15	78,217	303,15	81,185	333,15	84,150
15	293,15	96,510	313,15	98,934	353,15	104,191
16	293,15	101,790	298,15	102,290	303,15	102,810

TABLEAU III Volume molaire liquide en fonction de la température

BIBLIOGRAPHIE

- [1] RENON, H., ASSELINEAU, L., COHEN, G.,
RAIMBAULT, C., "Calcul sur ordinateur des équilibres
Liquide-Vapeur et Liquide-Liquide", Technip, 1971.
- [2] TIMMERMANS, "Physical constants of pure organic solvents",
Elsevier, N. Y. 1950.
- [3] WEISBERGER, A., "Organic solvents", Technique of organic
chemistry, Vol. 7, Intersciences, N. Y. (1955).
- [4] Notice Antara Chemicals, Co., General Aniline and Films,
N. Y.
- [5] LARKIN, J. A., Mc GLASHAN, M. L., J. Chem. Soc. (1961),
3425.
- [6] MURAKAMI, S., BENSON, G. C., J. Chem. Thermo. (1969),
I, 559.
- [7] ZWOLINSKI, B. J., WILHORT, R. C., "Handbook of vapor
pressures and heat of vaporisation of Hydrocarbons and relat-
ed compounds", API 44 TRC College Station, Texas, 1971.
- [8] DANOV, S. M., MARTIN, N. B., EFREMOV, R. V.,
SLOSHININA, K. K., Russian Journal of Physical Chemistry,
43, 3, 401, (1969).
- [9] WOHL, K., Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 42, 215, (1946).
- [10] REDLICH, O., KISTER, A. T., Ind. Eng. Chem., 40, 345,
(1948).
- [11] WILSON, G. M., J. Am. Chem. Soc., 86, 127, (1964).
- [12] RENON, H., PRAUNITZ, J. M., Am. Inst. Chem. Eng. J.,
14, 135, (1968).
- [13] SCATCHARD, G., Chem. Rev., 8, 321, (1931).
- [14] HILDEBRAND, J. H., SCOTT, R. L., "Regular Solutions",
Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, (1962).
- [15] GUGGENHEIM, E. A., "Mixtures", Oxford University Press,
(1952).

- [16] FLORY, P. J., J. Chem. Phys. 10, 51, (1942).
- [17] HUGGINS, M. L., J. Phys. Chem. 46, 151, (1942).
- [18] DOLEZALEK, F. Z., Physik. Chem., 71, 191, (1910).
- [19] FLORY, P. J., J. Chem. Phys., 12, 425, (1944).
- [20] KRETSCHMER, C. B., WIEBE, R., J. Am. Chem. Soc., 71, 3176, (1949).
- [21] RENON, H., PRAUSNITZ, J. M., Chem. Eng. Sc., 22, 299, (1967).
- [22] MATHIEU, J. C., DURAND, F., BONNIER, E., J. Chim. Phys., 62, 1289, (1965).
- [23] LUPIS, C. H. P., ELLIOTT, J. F., Acta metallurgica, 15, 265, (1967).
- [24] PRIGOGINE, I., "Molecular thermodynamic of polymer solutions", p. 336 (par. 16, 7, 10).
- [25] BONDI, A., "Physical properties of molecular liquids and glasses", Wiley and Sons, (1968).
- [26] BRUIN, S., PRAUSNITZ, J. M., I. E. C. Process Des. Develop., 10, 4, 562, (1971).
- [27] TASSIOS DIMITRIOS, A. I. Ch. E. J., 17, n° 6, 1367, (1971).

Nom de l'étudiant : GUSTIN Jean-Louis

Nature de la thèse : Docteur Ingénieur

Vu, Approuvé

& Permis d'imprimer

Nancy, le 20.03.1974

Le Président de l'Université de
Nancy I

J.R. HELLUY



